

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 5 月 27 日 (27.05.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/044278 A1

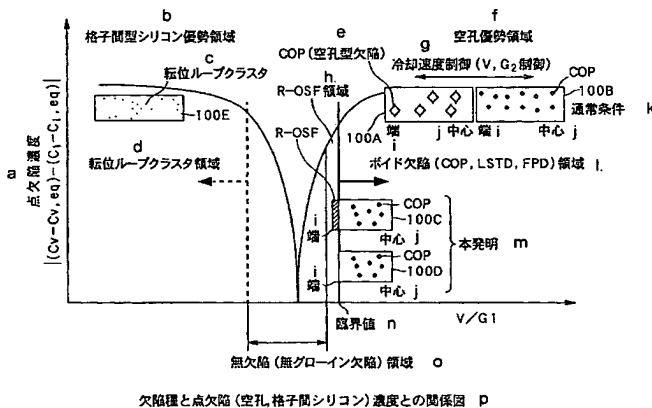
- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C30B 29/06, 15/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/014509
- (22) 国際出願日: 2003 年 11 月 14 日 (14.11.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2002-331288 2002 年 11 月 14 日 (14.11.2002) JP  
特願 2003-46411 2003 年 2 月 24 日 (24.02.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コマツ電子金属株式会社 (KOMATSU DENSHI KINZOKU)

- KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒254-0014 神奈川県平塚市 四之宮三丁目 2 5 番 1 号 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 横山 隆 (YOKOYAMA, Takashi) [JP/JP]; 〒254-0014 神奈川県平塚市 四之宮三丁目 2 5 番 1 号 コマツ電子金属株式会社内 Kanagawa (JP). 吉原 晃史 (YOSHIHARA, Koji) [JP/JP]; 〒254-0014 神奈川県平塚市 四之宮三丁目 2 5 番 1 号 コマツ電子金属株式会社内 Kanagawa (JP). 最勝寺 俊昭 (SAISHOJI, Toshiaki) [JP/JP]; 〒254-0014 神奈川県平塚市 四之宮三丁目 2 5 番 1 号 コマツ電子金属株式会社内 Kanagawa (JP). 中村 浩三 (NAKAMURA, Kozo) [JP/JP]; 〒254-0014 神奈川県平塚市 四之宮三丁目 2 5 番 1 号 コマツ電子金属株式会社内 Kanagawa (JP). 末若 良太 (SUEWAKA, Ryota) [JP/JP]; 〒254-0014 神奈川県平塚市 四之宮三丁目

[続葉有]

(54) Title: SILICON WAFER, ITS MANUFACTURING METHOD, AND ITS MANUFACTURING APPARATUS

(54) 発明の名称: シリコンウェーハとその製造方法および製造装置



- a...POINT DEFECT DENSITY  
b...INTERSTITIAL SILICON DOMINANT REGION  
c...DISLOCATION LOOP CLUSTER  
d...DISLOCATION LOOP CLUSTER REGION  
e...COP (VACANCY DEFECT)  
f...VACANCY DOMINANT REGION  
g...COOLING RATE CONTROL (V, G<sub>2</sub> CONTROL)  
h...R-OSF REGION  
i...END  
j...CENTER  
k...NORMAL CONDITION  
l...VOID DEFECT (COP, LSTD, FPD) REGION  
m...PRESENT INVENTION  
n...CRITICAL VALUE  
o...DENUDED (GROW-IN FREE) REGION  
p...DIAGRAM SHOWING RELATIONSHIP BETWEEN DEFECT TYPE AND POINT DEFECT (VACANCY, INTERSTITIAL SILICON) DENSITY

(57) Abstract: The production yield about defect free devices is improved by so controlling the size and density of void defects that they are under predetermined levels without marring the productivity. The pull-up speed V of a silicon crystal (10) by a pull-up mechanism (4) is controlled, and the rate of cooling by a cooler (30) is also controlled. As a result, the axial temperature gradient G<sub>1</sub> at and near the melting point of the silicon crystal (10) is increased. The growth condition V/G<sub>1</sub> is lowered to a temperature near the critical value under the condition that the growth rate V lies in the range from 97% to 75% of the limit rate V<sub>max</sub> and that the solid-liquid interface is convex with respect to the melt surface. Thus a silicon crystal (10) is grown by pulling up.

[続葉有]



25番1号 コマツ電子金属株式会社内 Kanagawa (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, DE, US.

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(74) 代理人: 木村 高久, 外(KIMURA, Takahisa et al.); 〒104-0043 東京都中央区湊1丁目8番11号 千代ビル6階 Tokyo (JP).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

---

(57) 要約:

本発明は、生産性を損なうことなくボイド欠陥のサイズ、密度を精度よく一定レベル以下に制御できるようにしてデバイス不良の歩留まりを向上させることを目的とする。この目的は、引上げ機構(4)によるシリコン結晶(10)の引上げ速度 $V$ を調整するとともに、クーラ(30)の冷却量を調整して、シリコン結晶(10)の融点近傍での軸方向温度分布 $G_1$ を大きくさせ、成長速度 $V$ が限界速度 $V_{max}$ の97%~75%の範囲で固液界面を融液面に対して上に凸の形状にした状態で、成長条件 $V/G_1$ を臨界値近傍まで低下させて、シリコン結晶(10)を引上げ成長させることで達成される。

## 明細書

### シリコンウェーハとその製造方法および製造装置

#### 技術分野

本発明はシリコンウェーハの製造方法およびその製造装置およびシリコンウェーハに関し、特に、ボイド欠陥のサイズ、ボイド欠陥の密度を減らすことができる製造方法、製造装置およびこれらによって製造されたシリコンウェーハに関するものである。また本発明はシリコン単結晶の製造方法およびシリコン単結晶に関し、特に、ボイド欠陥、OSF（酸素誘起積層欠陥）および転位クラスタ（格子間シリコン型転位欠陥）が排除された無欠陥のシリコン単結晶を製造する方法およびこの製造方法によって製造された無欠陥のシリコン単結晶並びに上記無欠陥のシリコン単結晶を引き上げる装置に関するものである。

#### 背景技術

シリコン結晶はCZ（チョクラルスキー法）によって引上げ成長されることによって製造される。引上げ成長されたシリコン結晶のインゴットはシリコンウェーハにスライスされる。半導体デバイスはシリコンウェーハの表面にデバイス層を形成するデバイス工程を経て作成される。

しかしシリコン結晶の成長の過程でグローイン（Grown-in）欠陥（結晶成長時導入欠陥）と呼ばれる結晶欠陥が発生する。

近年、半導体回路の高集積化、微細化の進展に伴い、シリコンウェーハのうちデバイスが作成される表層近くには、こうしたグローイン欠陥が存在することが許されなくなっている。このため無欠陥結晶の製造の可能性が検討されている。

一般にシリコン結晶に含まれデバイスの特性を劣化させる結晶欠陥は、以下の3種類の欠陥である。

a) COP (Crystal Originated Particle) などと呼ばれる、空孔が凝集して生じるボイド（空洞）欠陥。

b) OSF (酸化誘起積層欠陥, Oxidation Induced Stacking Fault)

c) 格子間シリコンが凝集して生じる転位ループクラスタ (格子間シリコン型転位欠陥、I-defect)。

無欠陥のシリコン単結晶とは、上記3種の欠陥のいずれも含まないか、実質的に含まない結晶として認識ないしは定義されている。

上記3種の欠陥の発生挙動は成長条件によって以下のように変化することが知られている。図2を併せ参照して説明する。図2において横軸は、後述する成長条件 $V/G1$ であり、 $G1$ を固定とすれば成長速度 $V$ の関数と考えられる。図2において100A、100B、100C、100D、100Eはシリコン結晶10から取得されるシリコンウェーハ100の面中心と端(エッジ)の間における各種欠陥のサイズと密度を概念的に示している。シリコンウェーハ100の面中心と端は、シリコン結晶10の結晶中心と結晶端(結晶外周)に対応している。

i) 成長速度 $V$ が速い場合には、図2に100A、100Bに示されるように、シリコン結晶10は空孔型点欠陥が過剰となり、ボイド欠陥のみが発生する。

ii) 成長速度 $V$ を減じると、シリコン結晶10の外周付近にリング状にOSF(R-OSF)が発生し、R-OSF部の内側にボイド欠陥が存在する構造となる。

iii) 成長速度 $V$ を更に減じると、リング状のOSF(R-OSF)の半径は減少し、リング状OSF部の外側に欠陥が存在しない領域が、その外側には転位ループクラスタが生じ、R-OSF部の内側にボイド欠陥が存在する構造となる。

iv) さらに成長速度 $V$ を減じると、100Eに示すように、シリコン結晶10全体に転位ループクラスタが存在する構造となる。

上述した現象が起こるのは成長速度 $V$ の減少に伴いシリコン結晶10が空孔型点欠陥過剰な状態から格子間シリコン型点欠陥過剰な状態へと変化するためであると考えられており、その変化はシリコン結晶10の外周部から始まると理解されている。

上記3種の欠陥のうち特にa)のボイド欠陥は、微細化したデバイスで素子分離不良などの原因となるため、その低減が特に必要とされている。

ボイド欠陥は、結晶成長時にシリコン融液から取り込まれた原子空孔(点欠陥)が、結晶冷却中に臨界過飽和度に達することによって凝集して生じるものであり、

その欠陥検出方法によってLPD（レーザ パーティクル ディフェクト）、COP（クリスタル オリジネイティド パーティクル）、FPD（フロー パターン ディフェクト）、LSTD（レーザ スキャッタリング トモグラフィ ディフェクト）などと呼ばれる。

現状では図2に100A、100Bに示されるように、シリコン結晶10はボイド欠陥がシリコンウェーハ全面に存在するような領域で作成されている。このシリコン結晶10から取得されたシリコンウェーハ100では、表面にボイド欠陥が顕在化したCOPが存在する。シリコンウェーハ表層の無欠陥の完全性が要求され、特にデバイス線幅がCOPサイズ近くまで微細化が進んだ現在では、COPの低減が必要になっている。

欠陥が存在しないシリコン結晶10を製造すればCOPが存在しないシリコンウェーハが得られる。しかし、そのためのシリコン結晶製造には非常に精密な引上げ制御が必要であり、また生産性も劣るという欠点がある。

ここでデバイス回路が作成される表層付近においてCOPなどのグローイン欠陥を含まないシリコンウェーハを得るための方法の1つに、「エピタキシャル成長によりウェーハ表面に無欠陥層を成長させる」という方法がある。しかしこの方法はエピタキシャル成長層形成の工程が入るためポリッシュドウェーハに比べて製造コストが高くなってしまうという問題がある。また水素やアルゴン雰囲気下でアニールする方法も同様にウェーハ表層付近をCOPなどを含まない無欠陥層とすることができるが、アニールの工程が入るため同様にポリッシュドウェーハに比してコスト高を招く。

デバイスの品質を保証する上で必ずしもCOPの完全除去は必要でなく、そのサイズを一定レベル以下に小さくできればデバイス不良の歩留まりを向上させることができる。つまりCOPサイズをデバイス線幅よりも小さくすれば素子分離する上で問題がなくデバイス不良に与える影響は少ない。具体的にはパーティクルカウンタで測定される約 $0.10\mu\text{m}$ 以上のCOPが問題視されておりその低減が必要であるものの、その大きさより低いサイズのCOPについては影響は小さいことがわかってきている。

以上のように製造コスト、価格の優位性を考慮して完全にCOPを排除するので

はなく、COPが存在するものの通常よりもCOPが微細化されサイズの大きいCOPを減少させたポリッシュドウェーハを製造することが必要になってきている。

ここでボイド欠陥の形成メカニズムについて図1を参照して説明する。図1(a)はシリコン融液5から引上げ成長されるシリコン結晶10中の欠陥を概念的に示し、図1(b)は図1(a)に対応させてシリコン結晶10の軸方向の温度と点欠陥濃度、ボイド欠陥密度との関係を示している。図1(b)において $C_v$ はシリコン結晶10中の空孔濃度で、 $C_{v,eq}$ はシリコン結晶10中の空孔の熱平衡濃度である。空孔が過剰に取り込まれた場合、温度の低下に伴い空孔の過飽和度( $C_v/C_{v,eq}$ )が増加し、臨界値に達したところでボイド欠陥が形成される。

同図1に示すように、シリコン融点(約 $1350^{\circ}\text{C}$ )近傍(～約 $1150^{\circ}\text{C}$ )では空孔過飽和度が臨界値に達していないため点欠陥のままボイド欠陥が形成されないが、空孔過飽和度が臨界値に達するとボイド欠陥が発生し始めボイド欠陥発生温度帯(約 $1150^{\circ}\text{C}$ ～約 $1080^{\circ}\text{C}$ )でボイド欠陥密度が徐々に増加し一定の密度に達する。

このようにボイド欠陥の発生、成長は、結晶成長中にシリコン結晶が受ける熱履歴に強く影響を受ける。特に融点近傍の軸方向温度勾配 $G_1$ 、ボイド欠陥発生温度帯での軸方向温度勾配 $G_2$ 、シリコン結晶10の成長速度 $V$ がボイド欠陥の密度、サイズを制御する重要なパラメータとなる。

ボイド欠陥のサイズ、密度は、結晶引上げ中の熱履歴を表した成長条件 $V/G_1$ 、 $V \cdot G_2$ に影響されることが知られている。このうち成長条件 $V/G_1$ はボイド欠陥を構成する空孔量に影響し、初期に導入される空孔濃度を決定する。成長条件 $V \cdot G_2$ はボイド欠陥発生温度帯での結晶冷却速度であり、ボイド欠陥の成長に影響する。

成長条件 $V/G_1$ ( $V \cdot G_2$ )と点欠陥(空孔)濃度と欠陥種の関係は前掲した図2に示す概念図で表される。

現状では、図2に100A、100Bで示されるように、OSF領域を結晶外周に逃がした比較的空孔濃度の安定した高 $V/G_1$ の領域で、ボイド欠陥発生温度帯における冷却速度 $V \cdot G_2$ を変化させてボイド欠陥の密度、サイズを制御している(通常条件)。

ボイド欠陥の密度とサイズの間関係は図3に示されるように、概ね逆比例の関係にあり、欠陥サイズは冷却速度 $V \cdot G_2$ が大きくなるほど小さくなり、欠陥密度は冷却速度 $V \cdot G_2$ が小さくなるほど大きくなる。高 $V/G_1$ の領域では、ボイド欠陥を構成する総空孔濃度はほぼ一定であり、 $V/G_1$ は殆ど影響せず冷却速度 $V \cdot G_2$ だけで100A、100Bに示すように欠陥の密度とサイズが決定される。

しかし $V/G_1$ がボイド欠陥領域からOSF領域に変化する臨界値に近い領域では、100C、100Dに示されるように、 $V/G_1$ が臨界値に近づき総空孔濃度が低くなるほど、 $V/G_1$ の影響によって欠陥サイズを小さくする効果が顕れる（低 $V/G_1$ 効果）。すなわちボイド欠陥のサイズは、 $V/G_1$ が臨界値に近い領域では、 $V/G_1$ が小さいほど $V \cdot G_2$ が大きいほど、小さくなる。このメカニズムについて説明する。

ボイド欠陥は、空孔の過飽和度が臨界値を超えてから形成される。総空孔濃度が低い場合には図1(b)に一点鎖線で示すように空孔の過飽和度 $C'_{v}/C_{v,eq}$ が臨界値（臨界過飽和度）を超えるときの温度が低くなる。このためボイド欠陥の形成温度が低下するとともにボイド欠陥の成長速度（空孔の凝集速度）が低下してボイドサイズが大きくなならない。また空孔過飽和度の解消が遅れ新規にボイドの核が発生する結果、ボイド欠陥密度は増加するがボイド欠陥サイズは大きくなならない。

更にシリコンウェーハの性能保証ということを考慮すると、シリコンウェーハ100の径方向（面中心～端）で、ボイド欠陥サイズが小さい状態を均一に作り出すことが必要になる。シリコン結晶10は、その表面から抜熱されるため融点近傍の軸方向温度勾配 $G_1$ の径方向分布は結晶中心で小さくシリコン結晶外周にいくに従って大きくなっていく。このため $G_1$ が分布差が大きいと、低 $V/G_1$ を達成するために成長速度 $V$ を低下させていくだけでは、シリコンウェーハ100の周辺部では $V/G_1$ が相対的に低くなり、周辺部でR-OSFが発生したり、ウェーハ面内でボイド欠陥サイズ、ボイド欠陥密度が不均一になることから部分的に欠陥サイズ、密度が増大するおそれがある。

つぎに特許文献に示された従来技術について説明する。

（従来技術1）

特許文献1（特開2001-278692号公報）には、シリコン結晶中心にお

ける成長条件 $V/G1$ 、 $V \cdot G2$ （ただしボイド欠陥発生温度帯通過時間で定義されている）を制御することにより、サイズの大きなCOPを減少させるという発明が記載されている。しかしこの特許文献1では、温度勾配 $G1$ を結晶中心で規定しており、温度勾配 $G1$ の径方向分布については何ら考慮されていない。このため上述したようにウェーハ周辺部でR-O-S-Fが発生したり、ウェーハ面内で部分的に欠陥サイズ、密度が増大するおそれがある。また特許文献1には、成長中のシリコン結晶を急冷する冷却筒を設けて温度勾配 $G1$ を大きくするという技術が記載されている。

#### （従来技術2）

特許文献2（特開2000-313695号公報）には、成長条件 $V/G1$ の径方向分布（ $\Delta V/G1$ ）を10%以下にして、COPを減少させるという発明が記載されている。しかし後述するように単に成長条件 $V/G1$ の径方向分布（ $\Delta V/G1$ ）というパラメータを制御しただけでは、成長速度 $V$ を一定レベル以上に上げることができない。引上げ速度に限界があることから生産性が損なわれるおそれがある。

#### （従来技術3）

本出願人に係る特許文献3（特開2001-261495号公報）には、シリコン結晶10とシリコン融液との境界である固液界面の形状によって、臨界値、 $V/G1$ の径方向分布が変化することが記載されている。

ここで上述した従来技術1、2は、固液界面の形状を何ら考慮したものではない。すなわち従来技術1、2において、固液界面の形状を考慮して臨界値、 $V/G1$ の径方向分布の変化を捕らえないと、精度よく欠陥サイズ、密度を制御することができない。

本発明はこうした実状に鑑みてなされたものであり、生産性を損なうことなくボイド欠陥のサイズ、密度を精度よく一定レベル以下に制御できるようにしてデバイス不良の歩留まりを向上させることを第1の解決課題とするものである。

デバイス回路が作成される表層付近においてグローイン欠陥を含まないシリコンウェーハを得るために、従来より、「結晶の成長条件を制御して、無欠陥の単結晶インゴットを製造する」という手法が試みられ、下記に示すように特許公報により公知となっている。



## (従来技術 4)

特許文献 4 (特開平 8-330316 号公報) には、「結晶の成長条件を制御して、無欠陥の単結晶インゴットを製造する」という上記 1) の方法が開示されている。すなわち結晶中の空孔や格子間シリコンが過剰とならないように成長条件  $V/G$  ( $V$ : 成長速度、 $G$ : 結晶の軸方向温度勾配) を制御して、欠陥を含まない結晶を製造するという発明が記載されている。

すなわちこの特許文献 4 には、 $R-O-S-F$  部と転位ループクラスタ発生領域との間に無欠陥 (3 種の欠陥のいずれも含まない) 領域が存在することが記載されている。無欠陥領域は、空孔過剰状態から格子間シリコン過剰状態への遷移領域に対応し、いずれの欠陥も発生し得る過剰量に達していないニュートラル状態に対応する。そこで、結晶の引上げ速度を  $V$  (mm/min) とし、シリコンの融点から  $1300^{\circ}\text{C}$  の間の軸方向の結晶内の温度分布の平均を  $G$  ( $^{\circ}\text{C}/\text{mm}$ ) としたとき、これらの比  $V/G$  が  $0.20 \sim 0.22 \text{ mm}^2/^{\circ}\text{Cmin}$  となるように制御して結晶を引き上げれば、上述したニュートラルな状態を結晶全体において実現できるとしている。

ここで、上記条件に従えば、 $G$  が半径方向に均一であるとする、例えば  $G = 3.0^{\circ}\text{C}/\text{mm}$  のとき、引上げ速度  $V$  を、 $0.63 \pm 0.03 \text{ mm/min}$  にコントロールすればよいことになる。この制御を実現するのは工業的に不可能なことではない。

しかし、これは原理上の引上げ速度  $V$  の最大許容幅を意味するに過ぎない。その理由は、通常、 $G$  は半径方向に一様ではないからである。 $G$  が変化することを想定すると引上げ速度  $V$  の許容幅は著しく減少し、 $G$  の半径方向での変化が  $10\%$  に達したとき、引上げ速度  $V$  の許容幅はゼロとなる。このことは、 $G$  の僅かな均一性の低下でも引上げ速度  $V$  の変化は許容されず上記範囲内に成長条件  $V/G$  を収めることは非常に困難であることを意味する。また  $V/G$  は結晶成長中において動的に変化する。このため成長条件  $V/G$  を許容幅内に収める制御が難しく、無欠陥の結晶の取得率が悪くなり、結晶の製造コストが高コストとなる。したがって実質的には、無欠陥結晶を工業的に安定して製造することは不可能である。

## (従来技術 5)

特許文献5（特開平11-199387号公報）では、上述したニュートラルな無欠陥領域にも、空孔の優位な無欠陥領域と格子間シリコンが優位な無欠陥領域の2種類があることに着目し、格子間シリコン優位な無欠陥結晶の製造方法を提案している。特許文献2では、Gの結晶の半径方向での変化が、 $G_{max}$ を最大値、 $G_{min}$ を最小値として  $(G_{max} - G_{min}) / G_{min} < 20\%$  の範囲内に収まる成長条件であれば、無欠陥結晶が引き上げられるとしているが、この成長条件も実質的には許容幅が狭く、上述した従来技術4と同様に実質的には無欠陥結晶の工業的な製造は不可能であると考えられる。

（従来技術6）

特許文献6（特開平11-79889号公報）では、上述したニュートラルな無欠陥領域を結晶全体にわたり実現するために、固液界面の形状を平滑な状態、つまり固液界面の各部の高さを平均高さの $\pm 5\text{ mm}$ 以内に収めるように結晶を引き上げることを提案している。また平滑な形状の固液界面を得るには、融液への磁場印加が有効であり、特に水平磁場2000ガウス以上であればよいとしている。固液界面の形状をこのように平滑にすることによって、Gが均一となり、結晶の端部におけるGを $G_{edge}$ 、結晶の中央におけるGを $G_{center}$ とすると、 $G_{edge} - G_{center} < 0.5^\circ\text{C/mm}$ というGが一定の均一範囲内に収まり、無欠陥結晶が得られるとしている。

しかし固液界面を平滑にすることが直ちにGが均一になることを意味するわけではなく、固液界面を平滑に制御することで無欠陥結晶を工業的に製造することは不可能であると考えられる。

（従来技術7）

特許文献7（特開2000-159594号公報）では、上述したニュートラルな無欠陥領域を結晶全体にわたり実現するために、 $V/G$ が $0.16 \sim 0.18\text{ m}^2/^\circ\text{Cmin}$ となり、かつ $G_{edge}/G_{center} < 1.10$ となるように制御して結晶を引き上げることを提案している。

しかし、この成長条件も実質的には許容幅が狭く、無欠陥の結晶の取得率が悪く、高コストになるおそれがある。

（従来技術8）

本発明者らに係る特許文献3では、固液界面の結晶中心における高さ、結晶の周辺位置における高さとの差と、固液界面近傍での結晶外周部の軸方向温度勾配という2つの指標を調整することによって無欠陥の結晶を製造することを提案している。この特許文献3によって、従来まちまちな指標で示されてきた無欠陥結晶の育成条件が上記2つの指標により統一的に整理され、また無欠陥結晶を最も容易に育成できる成長条件を見いだすことが可能になった。

しかし最適な育成条件においても成長条件 $V/G$ の許容幅は狭いということも明らかにしている。その狭い許容幅の範囲に成長条件 $V/G$ を制御することは不可能ではないが、無欠陥の結晶の取得率が悪く高コストとなることは避けられない。

以上のように上述した従来技術4～8のいずれも、無欠陥の結晶を得るために、成長速度 $V$ と固液界面近傍の軸方向温度勾配 $G$ との比 $V/G$ を極めて狭い許容幅内で制御するというものであり、結晶成長中に $V/G$ が動的に変化することもあり、制御が困難で、無欠陥の結晶の取得率は悪く、結晶の製造コストは高コストになり、実質的に無欠陥のシリコン単結晶を工業的に安定して製造することは不可能であった。

一方において、多結晶シリコン原料を溶融している工程で、炭素が融液に取り込まれ、引上げられるシリコン単結晶中の炭素濃度が増加するという問題が従来より指摘されている。シリコン単結晶中の炭素濃度が高濃度になると、それによって製造される半導体デバイスの電気的特性に悪影響を与えるとともに、結晶欠陥の原因にもなる。

CZ法で育成されるシリコン単結晶中に炭素が含まれる主要な原因はつぎの2つであると考えられている。

- 1) 図25に示すように石英るつぼ103aとこれを覆い保持する黒鉛るつぼ103bとの反応によってCOガス112が生じ、COガス112がシリコン融液105に接触することで炭素が融液105に供給される。
- 2) 高温に加熱されたCZ炉102内のヒータ109等の黒鉛部材と雰囲気中の微量な酸素との反応によってCOガス112が生じ、COガス112がシリコン融液105に接触することによって炭素が融液105に供給される。

CZ炉102内の部材には、ヒータ109等の黒鉛部材が多用されており、これ

ら黒鉛部材は高温に晒されている。このためCZ炉102内でのCOガス112の発生は避けられない。この結果引き上げられるシリコン単結晶中にはある程度の量の炭素が含まれることになる。シリコンウェーハを熱処理したときに生じる酸素析出物の密度は、炭素濃度に依存して増加することが知られている。炭素濃度が $1 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ を上回ると、上述した炭素濃度依存の効果が顕著となるため、従来よりシリコン単結晶中の炭素濃度を $1 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ 以下に制御する方法が提案されている。また近年、より精密な酸素析出制御が要求されるようになってきているため、さらに低炭素化するための技術が提案されている。

シリコン単結晶中の炭素濃度を低減することに関する従来技術として以下に示すものがある。

(従来技術9)

特許文献8(特開昭53-45679号公報)には、黒鉛部材からなるるつぼ103b、ヒータ109、シールド(熱遮蔽体108)等にSiC(シリコンカーバイド)を被覆することによってCOガス112の発生を防止して、シリコン単結晶中の炭素濃度を低下させるという技術が記載されている。

(従来技術10)

特許文献9、10、11、12、13(特開昭54-119375号公報、特開昭56-21758号公報、特開昭63-319288号公報、特開平2-172884号公報、特開平6-16490号公報)には、CZ炉102内にパージチューブを設けてアルゴンガス107の流量を増やして、COガス112を融液105に向かわせることなく効率的にCZ炉102の外に排気する技術が記載されている。

すなわち、CZ炉102内にパージチューブを新設することによって、黒鉛部材からなるるつぼ103b、ヒータ109等から発生するCOガス112がシリコン融液105側に流れて触れることを、パージガスの流れにより有効に防止して、シリコン単結晶中の炭素濃度を低下させるというものである。

(従来技術11)

特許文献14(特開平6-56572号公報)には、CZ炉102内に「るつぼ頂部隔壁手段」を新設して、これにより最も黒鉛部材が高温となりCOガス112

の発生が甚だしい原料シリコンの溶融工程において、炉内雰囲気と、原料が収容されたるつぼ103a内の雰囲気とを遮蔽して、シリコン単結晶中の炭素濃度を低下させるという技術が記載されている。

(従来技術12)

特許文献15、16(特開平5-319976号公報、特開平7-89789号公報)には、CZ炉102内の黒鉛部材を、SiC、TiC、NbC、TaC、ZrC、BNのいずれかで被覆するとともに、COガス112を排気する専用の通路、排出口を新設して、これによりパージガスの流れを制御し、黒鉛部材からなるるつぼ103b、ヒータ109等から発生するCOガス112がシリコン融液105側に流れて触れることを防止し、シリコン単結晶中の炭素濃度を低下させるという技術が記載されている。また、この装置構成により、炭素濃度が $1 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^3$ にまで低減できると記載されている。

しかし、上述した従来技術9~12のいずれも、CZ炉の部材を新たに被覆したり、パージチューブ、通路、排出口、「るつぼ頂部隔壁手段」を新設したりする必要があり、CZ炉を製造するにあたり製造工数が増加するとともに、部品点数が増加して、高コスト化を招く。

(従来技術13)

なお非特許文献1(A.J.R.de kock and W.M.van de Wijert, Journal of Crystal Growth vol.49(1980)718)には、シリコン単結晶中の炭素濃度が高いほど格子間シリコンに関連する欠陥(B欠陥という)の発生が促進されると記載されている。

しかし、B欠陥の実体およびB欠陥と転位クラスタ(A欠陥と呼ばれることがある)との関係は、現在も明らかになっていない。また炭素濃度と転位クラスタとの関係についても記載されていない。

そこで、本発明は、上述した従来技術4~8の問題点を解決すべくなされたものであり、無欠陥の結晶が得られる成長条件V/Gの許容幅を拡大して、たとえ結晶成長中にV/Gが動的に変化したとしても、成長条件V/Gの制御を容易ならしめ、無欠陥の結晶の取得率を向上させて、結晶の製造コストを低減して、無欠陥のシリコン単結晶を工業的に容易かつ安定して製造することを可能にすることを、第2の解決課題とするものである。

また本発明は、上記第2の解決課題を達成することに加えて、上述した従来技術9～12の問題点を解決すべくなされたものであり、CZ炉の部材を被覆したり新たに部材を新設することなく既存の部材を有効に利用することによって、低炭素化を図るようにして、引上げ装置の製造コストを低減することを第3の解決課題とするものである。

## 発明の開示

### 第1発明は、

シリコン融液からシリコン結晶を引上げ成長させ、引き上げ成長されたシリコン結晶からシリコンウェーハを取得するようにしたシリコンウェーハの製造方法において、

シリコン結晶の融点近傍での軸方向温度勾配 $G1$ を大きくさせ、シリコン結晶引上げ中の融液とシリコン結晶との境界である固液界面を融液面に対して上に凸の形状にした状態で、成長条件 $V/G1$  ( $V$ :成長速度、 $G1$ :シリコン結晶の融点近傍での軸方向温度勾配)を臨界値近傍まで低下させて、

シリコン結晶を引上げ成長させること  
を特徴とする。

### 第2発明は、第1発明において、

クーラによってシリコン結晶を冷却することにより、成長速度 $V$ が $V_{max}$  (シリコン結晶が変形せずに成長できる限界成長速度)の97%～75%の範囲で前記固液界面を融液面に対して上に凸の形状にした状態で、成長条件 $V/G1$ を臨界値近傍まで低下させて、

シリコンウェーハ全面においてOSF (酸化誘起積層欠陥)の領域が存在しないシリコン結晶を引上げ成長させること  
を特徴とする。

### 第3発明は、第1発明において、

クーラによってシリコン結晶を冷却することにより、シリコン結晶の融点近傍での軸方向温度勾配 $G1$ を大きくさせた状態で成長条件 $V/G1$ を臨界値近傍まで低下させること

を特徴とする。

第4発明は、第1発明において、

シリコン融液に磁場を印加することにより、前記固液界面を融液面に対して上に凸の形状にすること

を特徴とする。

第5発明は、第1発明において、

クーラによってシリコン結晶を冷却するとともに、シリコン結晶の回転数またはシリコン融液を収容するつぼの回転数を調整することにより

、前記固液界面を融液面に対して上に凸の形状にすること

を特徴とする。

第6発明は、

シリコン融液からシリコン結晶を引上げ成長させ、引き上げ成長されたシリコン結晶からシリコンウェーハを取得するようにしたシリコンウェーハの製造方法において、

クーラによってシリコン結晶を冷却することにより、シリコン結晶の融点近傍での軸方向温度勾配 $G_1$ を大きくさせた状態で、成長条件 $V/G_1$ を臨界値近傍まで低下させて、

シリコンウェーハの面内のうち少なくとも面の中心から外周より内側10mmまでの領域においてOSF（酸化誘起積層欠陥）の領域が存在しないシリコン結晶を引上げ成長させること

を特徴とする。

第7発明は、第6発明において、

シリコン結晶中の酸素濃度が $12.5 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ （1979年ASTM）以下に制御されること

を特徴とする。

第8発明は、第6発明において、

シリコンウェーハでOSF核がOSFに顕在化しないように、シリコンウェーハに1000°C以上の熱処理を施すこと

を特徴とする。

第9発明は、第6発明において、

シリコンウェーハでOSF核がOSFに顕在化しないように、かつシリコンウェーハ表層でボイド欠陥が消滅するように、シリコンウェーハに非酸化性雰囲気中で1000°C以上の熱処理を施すことを特徴とする。

第10発明は、

シリコン融液からシリコン結晶を引上げ機構によって引上げ成長させ、引き上げ成長されたシリコン結晶からシリコンウェーハを取得するようにしたシリコンウェーハの製造装置において、

前記シリコン融液の上方に、シリコン結晶を冷却するクーラが設けられ、

前記引上げ機構によるシリコン結晶引上げ速度と、前記クーラの冷却量を調整することにより、

シリコン結晶の融点近傍での軸方向温度勾配G1を大きくさせ、シリコン結晶引上げ中の融液とシリコン結晶との境界である固液界面を融液面に対して上に凸の形状にした状態で、成長条件 $V/G1$  ( $V$ :成長速度、 $G1$ :シリコン結晶の融点近傍での軸方向温度勾配)を臨界値近傍まで低下させて、

シリコン結晶を引上げ成長させること

を特徴とする。

第11発明は、第10発明において、

クーラによってシリコン結晶を冷却することにより、成長速度 $V$ が $V_{max}$  (シリコン結晶が変形せずに成長できる限界成長速度)の97%~75%の範囲で前記固液界面を融液面に対して上に凸の形状にした状態で、成長条件 $V/G1$ を臨界値近傍まで低下させて、

シリコンウェーハ全面においてOSF (酸化誘起積層欠陥) の領域が存在しないシリコン結晶を引上げ成長させること

を特徴とする。

第12発明は、

シリコン融液からシリコン結晶を引上げ成長させ、引き上げ成長されたシリコン結晶からシリコンウェーハを取得するようにしたシリコンウェーハの製造装置に



において、

前記シリコン融液の上方に、シリコン結晶を冷却するクーラが設けられ、  
前記引上げ機構によるシリコン結晶引上げ速度と、前記クーラの冷却量を調整することにより、

シリコン結晶の融点近傍での軸方向温度勾配 $G1$ を大きくさせた状態で、成長条件 $V/G1$ を臨界値近傍まで低下させて、

シリコンウェーハの面内のうち少なくとも面の中心から外周より内側10 mmまでの領域においてOSF（酸化誘起積層欠陥）の領域が存在しないシリコン結晶を引上げ成長させること

を特徴とする。

第13発明、第14発明は、第10発明または第12発明において、

前記クーラは、シリコン融液から30 mm～500 mmの距離に、シリコン結晶を囲むように配置されていること

を特徴とする。

第15発明、第16発明は、第10発明または第12発明において、

前記シリコン融液の上方に、熱遮蔽板が設けられ、当該熱遮蔽板の下端とシリコン融液表面との間隙のギャップが、20 mm～100 mmに設定されていること  
を特徴とする。

第17発明は、

シリコン融液から引上げ成長されることによって取得されたシリコンウェーハであって、

シリコンウェーハ全面においてOSF（酸化誘起積層欠陥）の領域が存在せず、シリコンウェーハ全面における平均ボイド欠陥密度が $5 \times 10^6 / \text{cm}^3$ 以下で、シリコンウェーハ全面における平均ボイド欠陥サイズが100 nm以下であるシリコンウェーハであることを特徴とする。

第18発明は、

シリコン融液から引上げ成長されることによって取得されたシリコンウェーハであって、

シリコンウェーハの面内のうち少なくとも面の中心から外周より内側10 mm

までの領域においてOSF（酸化誘起積層欠陥）の領域が存在せず、シリコンウェーハの面内のうち少なくとも面の中心から外周より内側10mmまでの領域における平均ボイド欠陥密度が $5 \times 10^6 / \text{cm}^3$ 以下であって、平均ボイド欠陥サイズが100nm以下であるシリコンウェーハであることを特徴とする。

第1発明、第2発明、第3発明、第4発明、第5発明、第10発明、第11発明、第13発明、第14発明、第15発明、第16発明では、ウェーハ面内にOSF領域が存在しないシリコンウェーハが製造される。

本発明では、引上げ機構4によるシリコン結晶10の引上げ速度Vを調整するとともに、クーラ30の冷却量を調整して、シリコン結晶10の融点近傍での軸方向温度勾配G1を大きくさせ、成長速度Vが $V_{\max}$ （シリコン結晶が変形せずに成長できる限界成長速度）の97%～75%の範囲で固液界面を融液面に対して上に凸の形状にした状態で、成長条件V/G1を臨界値近傍まで低下させて、シリコン結晶10が引上げ成長される。なおクーラ30の冷却量を調整することに加え必要に応じてシリコン結晶回転数S/R、るつぼ回転数C/Rが調整されて固液界面が融液面に対して上に凸の形状にされる。またクーラ30の冷却量を調整する代わりに磁場をシリコン融液に印加することで固液界面が融液面に対して上に凸の形状にされる。

クーラ30でシリコン結晶10を冷却することでG1が増加し、V/G1を臨界値近傍まで低下させたときの速度Vを $V_{\max}$ の75%以上に高く維持することができる（図10）。図10は、直径200mmのシリコン結晶10の成長速度と固液界面形状の関係を示したものである。この図10で $V_{\max}$ は1.48mm/minに相当し、 $V_{\max}$ の75%のVの値は1.11mm/minに相当する。ただしボイド欠陥サイズの縮小効果を得るために引き上げ速度Vは、OSFを発生させない下限速度（ $V_{\max}$ の75%）近傍の低速にすることが望ましい（図12）。低速とはいえクーラ30のない通常の引上げ条件でOSFを発生させない下限引上げ速度（0.76mm/min：図8）と比較しても十分高速であり、生産性が劣ることはない。

本発明によれば、固液界面を融液面に対して上に凸の形状にした状態で、成長条件V/G1を臨界値近傍まで低下させているので、図7（c）と同様にウェーハ面内のV/G1の径方向分布が一定レベル以上に均一になりウェーハ面内でOSFを

発生させないようにすることができるとともに、低 $V/G1$ 効果によりボイド欠陥のサイズ、密度を縮小することができる。しかも速度 $V$ は通常条件より高く維持されているので $V \cdot G2$ が大きくなり、高 $V \cdot G2$ 効果により欠陥サイズを更に小さくすることができる（図3参照）。このため図2に100Dで示すシリコンウェーハが得られ、シリコンウェーハ100Dの全面にわたるボイド欠陥のサイズ、密度を図5に斜線に示すレベルまで小さくすることができる。図2でシリコンウェーハ100Dの図中横幅が通常条件で得られるシリコンウェーハ100A、100Bの横幅よりも狭くなっているのは、ウェーハ面内で $V/G1$ が均一化され、ボイド欠陥サイズ、密度がウェーハ面内で均一に縮小されていることを示している。

しかも本発明では、クーラ30を用いて固液界面を上凸形状にしたので、水平磁場印加で同様のことを達成する場合と比較して装置コストを低く抑えることができる。

第6発明、第7発明、第8発明、第9発明、第12発明、第13発明、第14発明、第15発明、第16発明では、シリコンウェーハの面内のうち少なくとも面の中心から外周より内側10mmまでの領域においてOSFが存在しないシリコンウェーハが製造される。

本発明では、引上げ機構4によるシリコン結晶10の引上げ速度 $V$ を調整するとともに、クーラ30の冷却量を調整して、シリコン結晶の融点近傍での軸方向温度勾配 $G1$ を大きくさせた状態で、成長条件 $V/G1$ を臨界値近傍まで低下させて、シリコン結晶10が引上げ成長される。

本発明によればクーラ30でシリコン結晶10を冷却することで $G1$ が増加し、 $V/G1$ を臨界値近傍まで低下させたときの速度 $V$ を高く維持することができる。ただしシリコン結晶10の外周部にOSF領域が発生することを許容しているため図10に示すように固液界面はやや下に凸の形状になるとともに、図12に示すように引上げ速度 $V$ は $V_{max}$ の70%程度となりOSF領域の存在を許容しない場合よりも低くなる。このため引上げ速度 $V$ の更なる低下によりボイド欠陥サイズの縮小効果が一層高まる。低速とはいえ通常の引上げ条件でOSFを発生させない下限引上げ速度（0.76mm/min：図8）と同程度のレベルであり、生産性が劣ることはない。

本発明によれば、 $V/G_1$ を臨界値近傍まで低下させているので低 $V/G_1$ 効果が得られ、ボイド欠陥のサイズ、密度を縮小することができる。しかも速度 $V$ は通常条件と同レベルに高く維持されているので $V \cdot G_2$ が大きくなり、高 $V \cdot G_2$ 効果により欠陥サイズを更に小さくすることができる（図3参照）。このため図2に100Cで示すシリコンウェーハが得られ、シリコンウェーハ100Cの面内のうち少なくとも面の中心から外周より内側10mmまでの領域において、ボイド欠陥のサイズ、密度を図5に斜線に示すレベルまで小さくすることができる。

図2でシリコンウェーハ100Cの図中横幅が通常条件で得られるシリコンウェーハ100A、100Bの横幅よりも狭くなっているのは、ウェーハ面内で $V/G_1$ が均一化され、ボイド欠陥サイズ、密度がウェーハ面内で均一に縮小されていることを示している。

第17発明は、第1発明、第2発明、第3発明、第4発明、第5発明、第10発明、第11発明、第13発明、第14発明、第15発明、第16発明の製造方法、製造装置によって製造されたシリコンウェーハである。本発明のシリコンウェーハ100Dは面中心～端のシリコンウェーハ全面においてOSF領域が存在しないように製造される。図5の斜線で示される領域は、本発明のシリコンウェーハ100Dの全面における平均ボイド欠陥密度、平均ボイド欠陥サイズの範囲を示している。本発明のシリコンウェーハ100Dはウェーハ全面における平均ボイド欠陥密度が $5 \times 10^6/\text{cm}^3$ 以下となり、平均ボイド欠陥サイズが100nm以下となる。

第18発明は、第6発明、第7発明、第8発明、第9発明、第12発明、第13発明、第14発明、第15発明、第16発明の製造方法、製造装置によって製造されたシリコンウェーハである。本発明のシリコンウェーハ100Cはシリコンウェーハの面内のうち少なくとも面の中心から外周より内側10mmまでの領域においてOSF領域が存在しないように製造される。図5の斜線で示される領域は、本発明のシリコンウェーハ100CのR-O-S-Fの内側領域における平均ボイド欠陥密度、平均ボイド欠陥サイズの範囲を示している。本発明のシリコンウェーハ100CはR-O-S-Fの内側領域における平均ボイド欠陥密度が $5 \times 10^6/\text{cm}^3$ 以下となり、平均ボイド欠陥サイズが100nm以下となる。

第19発明は、第2の解決課題を達成するための製造方法であり、

炭素の濃度を  $3 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$  以下とし、成長条件  $V/G$  ( $V$ : 成長速度、 $G$ : 結晶の軸方向温度勾配) を調整することによって、ボイド欠陥、OSF (酸素誘起積層欠陥) および転位クラスタ (格子間シリコン型転位欠陥) を排除した無欠陥のシリコン単結晶を製造する方法であることを特徴とする。

第20発明は、第2の解決課題を達成するためのシリコン単結晶であり、

炭素の濃度が  $3 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$  以下の範囲で、成長条件  $V/G$  ( $V$ : 成長速度、 $G$ : 結晶の軸方向温度勾配) を調整することによって、製造されてなる、ボイド欠陥、OSF (酸素誘起積層欠陥) および転位クラスタ (格子間シリコン型転位欠陥) が排除された無欠陥のシリコン単結晶であることを特徴とする。

第21発明は、第3の解決課題を達成するためのシリコン単結晶引上げ装置であり、

上方よりキャリアガスが供給され下方より排気される単結晶引上げ用チャンバと、前記単結晶引上げ用チャンバ内に設けられ、原料が供給されて原料を熔融するつぼと、前記つぼの上方に配置されキャリアガスを前記つぼ内の融液表面に導く熱遮蔽体とが備えられ、前記つぼ内の融液からシリコン単結晶を引き上げるようにしたシリコン単結晶の引上げ装置において、

前記熱遮蔽体を、昇降自在とし、

引き上げられるシリコン単結晶内の炭素濃度が  $3 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$  以下となる位置に、前記熱遮蔽体を位置決めするとともに、

引き上げられるシリコン単結晶からボイド欠陥、OSF (酸素誘起積層欠陥) および転位クラスタ (格子間シリコン型転位欠陥) が排除されるように、成長条件  $V/G$  ( $V$ : 成長速度、 $G$ : 結晶の軸方向温度勾配) を調整しつつ、シリコン単結晶を引き上げること

を特徴とする。

本発明の知見は、シリコン単結晶に含まれる炭素濃度を従来のレベルの濃度よりも低下させると、転位クラスタの発生が抑制されることを見いだした点と、ある一定レベル以下に低減すると転位クラスタの発生が急激に抑制され無欠陥結晶が得られる成長条件  $V/G$  の許容幅が急激に拡大される点を見いだした点にある。

上記従来技術13との関連でいえば、従来技術13にはB欠陥の発生が炭素濃度

に依存する点のみが示唆されているが、本発明の知見は、B欠陥が転位クラスタ発生の前駆体であり、シリコン単結晶中の炭素濃度を低下させることでB欠陥の発生が抑制されこれにより転位クラスタの発生が抑制されて、無欠陥結晶が得られる成長条件V/Gの許容幅が拡大されることを見いだした点にある。

本発明は図21に示される。図21の横軸はシリコン単結晶中の炭素濃度（atoms/cm<sup>3</sup>）であり、縦軸は炭素無添加結晶におけるV/Gの臨界値（V/G）<sub>0</sub>で規格化した成長条件V/Gを示す。

同図21に示すようにシリコン単結晶中の炭素濃度が $3 \times 10^{16}$  atoms/cm<sup>3</sup>以下になると、無欠陥で結晶を製造できる範囲（無欠陥領域）が急激に拡大することがわかる。それによって縦軸の無欠陥の結晶が得られる成長条件V/Gの許容幅が拡大されることになり、たとえ結晶成長中にV/Gが動的に変化したとしても、成長条件V/Gの制御が容易となり、無欠陥の結晶の取得率が向上し、結晶の製造コストが低減する。この結果、無欠陥のシリコン単結晶を工業的に容易かつ安定して製造することが可能になる。シリコン単結晶中の炭素濃度を低下させる手段、手法は、上述した従来技術9～12を適用してもよく、本明細書に開示された技術を適用してもよい。

特に第21発明では、図28に示すように、CZ炉102に既存の熱遮蔽体108を利用して炭素濃度の低減が図られる。

すなわち熱遮蔽体108が、その上端がCZ炉102の内壁に接触する位置Aに位置される。

熱遮蔽体108がA位置に位置決めされると、アルゴンガス107がCOガス112とともに、熱遮蔽体108の外側から熱遮蔽体108の上端、内側を介して融液105に向かう流れ、つまり熱遮蔽体108の回りを上下方向に回流する流れは形成されなくなる。すなわちアルゴンガス107は整流され、CZ炉102内で生成されたCOガス112をのせて、CZ炉102の上方から熱遮蔽体108の下方、ヒータ109と黒鉛るつぼ103bとの間を介してCZ炉102の下方より効率よく排気される。このようにアルゴンガス107が整流されることによって、CZ炉102の上部に漂うCOガス112のみならず石英るつぼ103aと黒鉛るつぼ103bとの反応で発生したCOガス112も下方に向かって効率よく排気さ

れるため、溶解中に融液 105 に取り込まれる炭素の量が図 29 の場合と比較して格段に減少する。これにより、引き上げられるシリコン単結晶内の炭素濃度を  $3 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$  以下まで低減することができる。

なおアルゴンガス 107 の整流作用によってガスが効率的に排気されるため、CZ 炉 102 内のシリコンアモルファス等の不純物も炉外に効率よく排出され、炉内の汚染を従来よりも低減できるという副次的な効果も得られる。

また熱遮蔽体 108 を CZ 炉 102 の内壁に接触させた位置 A に位置させているので、ガス流によって熱遮蔽体 8 が揺動することが抑制され、安定したガスの流れが形成される。

引き上げの工程では、引き上げられるシリコン単結晶からボイド欠陥、OSF（酸素誘起積層欠陥）および転位クラスタ（格子間シリコン型転位欠陥）が排除されるように、成長条件  $V/G$ （ $V$ ：成長速度、 $G$ ：結晶の軸方向温度勾配）を調整しつつ、シリコン単結晶が引き上げられる。このとき図 21 に示すように、シリコン単結晶中の炭素濃度が  $3 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$  以下になっており、無欠陥の結晶が得られる成長条件  $V/G$  の許容幅が拡大している。このため、たとえ結晶成長中に  $V/G$  が動的に変化したとしても、成長条件  $V/G$  の制御を容易に行うことができる。

第 21 発明によれば、単結晶引き上げ装置 101 に既存の熱遮蔽体 108 を利用し、その位置決めを行うだけで、シリコン単結晶中の炭素濃度を  $3 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$  以下にまで低減することができる。このため従来技術 9～12 と比較して、単結晶引き上げ装置 101 自体の製造コストを減らすことができるとともに、シリコン単結晶中の炭素濃度を安定して低くすることができる。

また本発明としては、熱遮蔽体 108 を CZ 炉 102 の内壁に接触する位置 A までは上昇させ、必ずしも完全に内壁に接触させる必要はなく、図 28 と同様なガスの流れが実現できるのであれば、熱遮蔽体 108 の上端と CZ 炉 102 の内壁とが近接（0～30 mm 程度）した状態になっていたとしてもよい。

また炭素濃度を定めるパラメータには、熱遮蔽体 108 の位置以外にるつぼ位置 C/P があり、るつぼ位置 C/P を変化させることで、炭素濃度を制御することができる。図 33 の水準④に示すように（熱遮蔽体 108 の位置が A、るつぼ位置 C/P が -100 mm）、るつぼ位置 C/P をマイナス、つまり黒鉛るつぼ 103b の

上端をヒータ 109 の上端よりも下方に位置させることで、シリコン単結晶中の炭素濃度を更に低くすることができる。

また炭素濃度を定めるパラメータには、熱遮蔽体 108 の位置以外にアルゴンガス 107 の流量があり、アルゴンガス 107 の流量を変化させることで、炭素濃度を制御することができる。アルゴンガス 107 の流量を増加させることで、シリコン単結晶中の炭素濃度を更に低下させることができる。

または本発明は、熔融工程のうちゲートバルブ 111 が閉じられた状態のときに、図 28 ないしは図 33 (水準④) ないしは図 30 (水準①) で示される位置に、熱遮蔽体 108、るつぼ 103 a、103 b を位置決めすることが望ましいが、熔融工程のうちゲートバルブ 111 が閉じられていない状態のときに、図 28 ないしは図 33 (水準④) ないしは図 30 (水準①) で示される位置に、熱遮蔽体 108、るつぼ 103 a、103 b を位置決めしてもよい。さらに熔融工程以外の工程で、同様に位置決めを行うようにしてもよい。

#### 図面の簡単な説明

図 1 は欠陥形成メカニズムを概念的に示す図である。

図 2 は欠陥種と点欠陥（空孔、格子間シリコン）濃度の関係を示す図である。

図 3 は冷却速度とボイド欠陥密度およびボイド欠陥サイズとの関係を示す図である。

図 4 は従来技術を説明する図で、 $V/G1$  と通過時間との関係を示す図である。

図 5 はボイド欠陥密度とボイド欠陥サイズの関係を示す図である。

図 6 は  $1100^{\circ}\text{C}$  での冷却速度とボイド欠陥サイズとの関係を示す図である。

図 7 (a)、(b)、(c) はシリコンウェーハの径方向各位置と  $V/G1$  との関係を示す図である。

図 8 は通常条件での引上げ速度と固液界面形状、OSF 発生速度との関係を説明する図である。

図 9 は水平磁場を印加した条件での引上げ速度と固液界面形状、OSF 発生速度との関係を説明する図である。

図 10 はクーラを設置した条件での引上げ速度と固液界面形状、OSF 発生速度



との関係を説明する図である。

図11はクーラを設置した条件でOSFが発生しない下限速度を説明する図である。

図12はクーラを設置条件での引上げ速度比と結晶中心部におけるボイド欠陥サイズとの関係を示す図である。

図13(a)、(b)、(c)は実施形態の効果を説明する図で、引上げ速度と結晶中心部におけるボイド欠陥サイズとの関係を示す図である。

図14(a)、(b)、(c)、(d)はクーラ設置条件での引上げ速度比とOSF領域の有無、ウェーハ1枚当たりのLPD数のヒストグラムとの対応を示す図である。

図15は実施形態の製造装置を示す図である。

図16は固液界面を説明する図である。

図17は従来のCOP低減方法と本発明による方法とを比較した図である。

図18はシリコン結晶回転数を変化させたときの固液界面の形状の変化を示す図である。

図19はるつぼ回転数を変化させたときの固液界面の形状の変化を示す図である。

図20は図8とは異なる直径のシリコン結晶について、引上げ速度と固液界面形状との関係を説明する図である。

図21は炭素濃度と成長条件とに対応させて欠陥種の分布を表したグラフである。

図22は成長速度(引上げ速度)と結晶の中心からの距離とに対応させて欠陥種の分布を表したグラフであり、炭素濃度が $3 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ の場合のグラフである。

図23は成長速度(引上げ速度)と結晶の中心からの距離とに対応させて欠陥種の分布を表したグラフであり、炭素濃度が $6 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^3$ の場合のグラフである。

図24は各炭素濃度に対応させて各欠陥種が変化する境界における $(V/G)/(V/G)_0$ 値を示した表である。

図 2 5 は実施形態の装置構成を示す側面図である。

図 2 6 は熱遮蔽体の斜視図である。

図 2 7 は熱遮蔽体を昇降させる機構を示す図である。

図 2 8 は実施形態のガスの流れを示す図である。

図 2 9 は従来のガスの流れを示す図である。

図 3 0 は水準①の位置決めがなされたときのガスの流れを示す図である。

図 3 1 は水準②の位置決めがなされたときのガスの流れを示す図である。

図 3 2 は水準③の位置決めがなされたときのガスの流れを示す図である。

図 3 3 は水準④の位置決めがなされたときのガスの流れを示す図である。

図 3 4 は水準⑤の位置決めがなされたときのガスの流れを示す図である。

図 3 5 は水準⑥の位置決めがなされたときのガスの流れを示す図である。

図 3 6 は図 3 0 ～図 3 5 の各水準①～⑥に対応させて、熱遮蔽体の位置、るつぼ位置と炭素濃度の低い順位（（１）～（６））を示した表である。

図 3 7 はガス流量とるつぼ位置と炭素濃度との関係を示した表である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下図面を参照して本発明の実施形態について説明する。

図 1 5 は実施形態に用いられるシリコン結晶製造装置の構成の一例を側面からみた図である。

同図 1 5 に示すように、実施形態の単結晶引上げ装置 1 は、単結晶引上げ用容器としての C Z 炉（チャンバ） 2 を備えている。

C Z 炉 2 内には、多結晶シリコンの原料を溶融して融液 5 として収容する石英るつぼ 3 が設けられている。石英るつぼ 3 は、その外側が黒鉛るつぼ 1 1 によって覆われている。石英るつぼ 3 の外側にあって側方には、石英るつぼ 3 内の多結晶シリコン原料を加熱して溶融する主ヒータ 9 が設けられている。石英るつぼ 3 の底部には、石英るつぼ底面を補助的に加熱して、石英るつぼ 3 の底部の融液 5 の固化を防止する補助ヒータ（ボトムヒータ） 1 9 が設けられている。主ヒータ 9、補助ヒータ 1 9 はそれらの出力（パワー； kW）は独立して制御され、融液 5 に対する加熱量が独立して調整される。たとえば、融液 5 の温度が検出され、検出温度をフィー

ドバック量とし融液5の温度が目標温度になるように、主ヒータ9、補助ヒータ19の各出力が制御される。

主ヒータ9とCZ炉2の内壁との間には、保温筒13が設けられている。

石英るつぼ3の上方には引上げ機構4が設けられている。引上げ機構4は、引上げ軸4aと引上げ軸4aの先端のシードチャック4cを含む。シードチャック4cによって種結晶14が把持される。

石英るつぼ3内で多結晶シリコン(Si)が加熱され溶融される。融液5の温度が安定化すると、引上げ機構4が動作し融液5からシリコン結晶10(シリコン単結晶)が引き上げられる。すなわち引上げ軸4aが降下され引上げ軸4aの先端のシードチャック4cに把持された種結晶14が融液5に浸漬される。種結晶14を融液5になじませた後引上げ軸4aが上昇する。シードチャック4cに把持された種結晶14が上昇するに応じてシリコン結晶10が成長する。引上げの際、石英るつぼ3は回転軸110によって回転速度C/Rで回転する。また引上げ機構4の引上げ軸4aは回転軸110と逆方向にあるいは同方向に回転速度S/Rで回転する。

回転軸110は鉛直方向に駆動することができ、石英るつぼ3を上下動させ任意の位置に移動させることができる。

CZ炉2内と外気を遮断することで炉2内は真空(たとえば20 Torr程度)に維持される。すなわちCZ炉2には不活性ガスとしてのアルゴンガス7が供給され、CZ炉2の排気口からポンプによって排気される。これにより炉2内は所定の圧力に減圧される。

単結晶引上げのプロセス(1バッチ)の間で、CZ炉2内には種々の蒸発物が発生する。そこでCZ炉2にアルゴンガス7を供給してCZ炉2外に蒸発物とともに排気してCZ炉2内から蒸発物を除去しクリーンにしている。アルゴンガス7の供給流量は1バッチ中の各工程ごとに設定する。

シリコン結晶10の引上げに伴い融液5が減少する。融液5の減少に伴い融液5と石英るつぼ3との接触面積が変化し石英るつぼ3からの酸素溶解量に変化する。この変化が、引き上げられるシリコン結晶10中の酸素濃度分布に影響を与える。そこで、これを防止するために、融液5が減少した石英るつぼ3内に多結晶シリコン原料または単結晶シリコン原料を引上げ後あるいは引上げ中に追加供給しても

よい。

石英るつぼ3の上方にあって、シリコン結晶10の周囲には、略逆円錐台形状の熱遮蔽板8（ガス整流筒）が設けられている。熱遮蔽板8は、保温筒13に支持されている。熱遮蔽板8は、CZ炉2内に上方より供給されるキャリアガスとしてのアルゴンガス7を、融液表面5aの中央に導き、さらに融液表面5aを通過させて融液表面5aの周縁部に導く。そして、アルゴンガス7は、融液5から蒸発したガスとともに、CZ炉2の下部に設けた排気口から排出される。このため液面上のガス流速を安定化することができ、融液5から蒸発する酸素を安定な状態に保つことができる。

また熱遮蔽板8は、種結晶14および種結晶14により成長されるシリコン結晶10を、石英るつぼ3、融液5、主ヒータ9などの高温部で発生する輻射熱から、断熱、遮蔽する。また熱遮蔽板8は、シリコン結晶10に、炉内で発生した不純物（たとえばシリコン酸化物）等が付着して、単結晶育成を阻害することを防止する。熱遮蔽板8の下端と融液表面5aとの間隙のギャップ20の大きさは、回転軸110を上昇下降させ、石英るつぼ3の上下方向位置を変化させることで調整することができる。また熱遮蔽板8を昇降装置により上下方向に移動させてギャップ20を調整してもよい。

シリコン融液5の上方にあって、シリコン融液5から30mm～500mmの距離には、シリコン結晶10を囲むようにシリコン結晶10を冷却するクーラ30が設けられている。

ギャップ20、引上げ軸4aの引上げ速度V、クーラ30の冷却量を調整することによって、後述するようにV/G1（V：成長速度、G1：シリコン結晶10の融点近傍での軸方向温度勾配）、V・G2（V：成長速度、G2：シリコン結晶のボイド欠陥発生温度帯での軸方向温度勾配）、成長速度V、シリコン結晶10の融点近傍での軸方向温度勾配G1、シリコン結晶10の融点近傍での軸方向温度勾配G1の径方向分布の各パラメータが制御される。

また引上げ中に、るつぼ回転数C/R、引上げ軸回転数S/R、アルゴンガス流量、炉内圧等を調整することによって、シリコン結晶10中の酸素濃度（atoms/cm<sup>3</sup>）が制御される。

図15の装置によって製造されたシリコン結晶10のインゴットは切断装置によって切断されて、シリコンウェーハ100が採取される。

(第1の実施形態)

図2に示す100Dは、第1の実施形態のシリコンウェーハを示している。実施形態のシリコンウェーハ100Dは面中心～端のシリコンウェーハ全面においてOSF領域が存在しないように製造される。

図5の斜線で示される領域は、第1の実施形態のシリコンウェーハ100Dの全面における平均ボイド欠陥密度、平均ボイド欠陥サイズの範囲を示している。第1の実施形態のシリコンウェーハ100Dはウェーハ全面における平均ボイド欠陥密度が $5 \times 10^6 / \text{cm}^3$ 以下となり、平均ボイド欠陥サイズが100nm以下となる。

第1の実施形態のシリコン結晶10は、直径200mmで、 $1.11 \sim 1.45 \text{ mm/min}$ の速度Vで引き上げ成長される。

このように第1の実施形態によれば、シリコンウェーハ全面における平均ボイド欠陥密度が $5 \times 10^6 / \text{cm}^3$ 以下に、平均ボイド欠陥サイズが100nm以下になるので、ボイド欠陥に起因するデバイス特性劣化をなくすることができる。またシリコンウェーハ全面でOSF領域が存在しないので、OSFに起因するデバイス特性劣化をなくすることができる。またシリコン結晶10を $1.11 \sim 1.45 \text{ mm/min}$ の高速で引上げ成長させているので、生産性を高めることができる。

つぎにこうしたシリコンウェーハ100Dを製造するための条件について検討を加える。

前述したように、現状では、図2に100A、100Bで示されるように、OSF領域を結晶外周に逃がした比較的空孔濃度の安定した高V/G1の領域で、ボイド欠陥発生温度帯における冷却速度 $V \cdot G2$ を変化させてボイド欠陥の密度、サイズを制御している。

ボイド欠陥の密度とサイズの間の関係は図3に示されるように、概ね逆比例の関係にあり、欠陥サイズは冷却速度 $V \cdot G2$ が大きくなるほど小さくなり（高 $V \cdot G2$ 効果）、欠陥密度は冷却速度 $V \cdot G2$ が小さくなるほど大きくなる。高V/G1の領域では、ボイド欠陥を構成する総空孔濃度はほぼ一定であり、V/G1は殆ど影響せ

ず冷却速度 $V \cdot G2$ だけで図2に100A、100Bにて示すように欠陥の密度とサイズが決定される。

図6は $V/G1$ が臨界値の2倍以上の場合、1100°Cにおける冷却速度と欠陥サイズを関係を示したものである。このように高 $V/G1$ のときには冷却速度を表す $V \cdot G2$ を大きく変化させるだけで欠陥サイズを低下させることができる（高 $V \cdot G2$ 効果）。

しかし $V/G1$ がボイド欠陥領域からOSF領域に変化する臨界値に近い領域では、100C、100Dに示されるように、 $V/G1$ が臨界値に近づき総空孔濃度が低くなるほど、 $V/G1$ の影響によって欠陥サイズを小さくする効果が顕れる（低 $V/G1$ 効果）。ボイド欠陥のサイズは、 $V/G1$ が臨界値に近い領域では、 $V/G1$ が小さいほど $V \cdot G2$ が大きいほど、小さくなる。

このため欠陥サイズを縮小させるには、主に $V \cdot G2$ を大きくさせる方法と、主に $V/G1$ を小さくさせる方法が考えられる。ただし成長速度 $V$ だけを変化させただけでは、 $V \cdot G2$ を大きくすることと $V/G1$ が小さくすることを両立させることはできないので後述するように $G1$ を大きくする方法が必要になる。

図7はシリコンウェーハ中心とシリコンウェーハ外周（端）との間における $V/G1$ の分布を示した図である。以下図7を併せ参照して説明する。

$V \cdot G2$ を大きくさせるのに有効な方法としてクーラ30によって $G2$ を高くするとともにシリコン結晶10が変形しないで成長させられる成長速度 $V$ の限界速度 $V_{max}$ を高めて、高速に引上げを行うという方法が考えられる（方法①）。

この方法①では引上げ速度が速く生産性が向上する利点がある。

しかし図7（a）に破線にて示すように方法①は $V/G1$ が臨界値よりも遙かに大きく低 $V/G1$ 効果が得られないため、ボイド欠陥サイズの縮小化、低密度化には限界がある。

$V/G1$ を小さくさせる方法では、欠陥種がボイド欠陥からOSFに変わる臨界値近傍まで $V/G1$ を低下させないと、低 $V/G1$ 効果が顕れない。これは図2においてシリコンウェーハ100Aのシリコンウェーハ端を臨界値近傍まで移動させたことに相当する。

通常行われている引上げ条件では、図7（a）に実線で示すようにシリコンウェー

一ハ外周の $V/G1$ を臨界値まで低下させたとしても、シリコンウェーハ中心の $V/G1$ との差が大きいため、シリコンウェーハ中心部で高 $V/G1$ となり低 $V/G1$ 効果が得られない。このためシリコンウェーハ中心部でのボイド欠陥サイズの縮小化、低密度化には限界がある。

そこで、この問題を解決するために、つぎのような方法が考えられる。

・方法②

図7 (b) に実線にて示すように、シリコンウェーハ外周部でOSF領域、無欠陥領域に入ることを許容して、シリコンウェーハ中心部での $V/G1$ を低下させ低 $V/G1$ 効果を得る。

・方法③

図7 (c) に実線にて示すように、シリコンウェーハの中心～外周間での $V/G1$ の差が小さくなるように、シリコンウェーハ面内の $V/G1$ を一定レベル以上に均一にし、シリコンウェーハ面内全体にわたって $V/G1$ を低下させ、低 $V/G1$ 効果を得る。この方法③は前述した従来技術2に相当する方法である。

上記方法②によればウェーハ面内のボイド欠陥存在領域が狭くなることによってボイド欠陥数が減少する。しかしこのシリコン結晶10ではOSF領域が存在するという問題がある。シリコン結晶10中の酸素濃度を低く抑えることで熱処理後にシリコンウェーハ100でOSF核がOSFに顕在化しにくくすることができるが、酸素析出不足によってゲッターリング能力が不足するおそれがある。また通常のシリコン結晶10を引き上げる場合と比較して成長速度 $V$ が低下することから生産性が劣る。

上記方法③によれば、ウェーハ全面でボイド欠陥サイズが縮小する。しかしウェーハ面内の $V/G1$ を一定レベル以上に均一にする条件は通常の場合に比べて引き上げ速度 $V$ が遅くなる。本発明者らの実験によると直径200mmのシリコン結晶100を引き上げ成長させる場合、引き上げ速度 $V$ を0.8mm/minよりも大きくすることができなかった。このように方法③によれば生産性が劣るおそれがある。

つぎに従来技術1を検討する。

図4は従来技術1のシリコン結晶10の中心における成長条件 $V/G1$ 、 $V \cdot G2$

の範囲を斜線にて示している。従来技術 1 では、 $V \cdot G2$  はその逆数であるボイド欠陥発生温度帯通過時間  $L/V$  ( $L$ : 温度領域長さ) で定義されている。

図 4 は  $V/G1$  に対してボイド欠陥形成温度帯における通過時間  $L/V$  をプロットし、 $0.10 \mu\text{m}$  サイズ以上のパーティクル密度が  $1 \text{ヶ}/\text{cm}^2$  となるしきい線  $y = 0.28 / (x - 0.225)^2$  ( $x$ : 横軸、 $y$ : 縦軸) を示している。しきい線を境界とする斜線で示される領域が  $R-O S F$  の発生がなく  $0.10 \mu\text{m}$  サイズ以上のパーティクル密度が  $1 \text{ヶ}/\text{cm}^2$  以下となる。

ここで従来技術 3 によれば、シリコン結晶 10 とシリコン融液との境界である固液界面の形状によって、臨界値、 $V/G1$  の径方向分布が変化することが記載されている。

図 4 に示される斜線領域は、ある条件下での臨界値で欠陥サイズが低下し低密度化する領域であり、固液界面の形状によっては図 4 に示される斜線領域で欠陥サイズ低下、低密度化が常に成立するとはいえない。

また従来技術 1 の  $V/G1$  は結晶中心部での値であり、 $V/G1$  の径方向分布については何ら考慮されていない。このため固液界面の形状が変化すれば結晶中心部で同じ  $V/G1$  値であったとしても  $V/G1$  の径方向分布が異なるものになってしまうことにより結晶端部でボイド欠陥領域ではなくなり  $O S F$  領域になることもある。また固液界面形状が異なれば結晶端部でボイド欠陥サイズに差が生じることがある。

このように従来技術 1 に示される図 4 の斜線領域は、ウェーハ全面で常にボイド欠陥領域となり常に欠陥サイズが低下し低密度化するとはいえない。

すなわち従来技術 1 を適用したとしても、確かに図 4 に示される条件にしたがい結晶中心部を低  $V/G1$  化することでボイド欠陥サイズ、密度は低下するものの、図 7 (b) と同様にして結晶中心部を低  $V/G1$  化することで結晶端部での  $V/G1$  は臨界値を下回り  $R-O S F$  が発生すると考えられる。

図 8 は通常の引上げ条件 (磁場印加無し、クーラ設置無し) のときに固液界面の形状が変化することを調べた実験結果を示す。図 8 の横軸はシリコン結晶 10 の中心からの距離 (半径方向距離) であり縦軸は固液界面の各部の高さ  $X$  である。固液界面高さ  $X$ 、固液界面中心高さ (突出量)  $X_{\text{cen}}$  は図 16 で定義される。固液界面中心高さ  $X_{\text{cen}}$  が正の値のとき固液界面は上に凸となり、固液界面中心高さ  $X_{\text{cen}}$  が



負の値のとき固液界面は下に凸となる。図8は、成長速度 $V$ を $0.53\text{ mm/min} \sim 1.14\text{ mm/min}$ の範囲で変化させたときの各成長速度における固液界面形状、OSFが発生する成長速度およびそのときの固液界面形状を示している。

同図8に示すように通常条件では低 $V/G1$ にするために引上げ速度 $V$ を低下させていくにつれて固液界面は徐々に上に凸の形状から下に凸の形状になる。 $R-OSF$ が発生する臨界値まで引上げ速度 $V$ を低下させると固液界面形状は下に凸となる。このときの引上げ速度 $V$ は $0.76\text{ mm/min}$ であった。

なお図20は図8とは異なる直径のシリコン結晶を通常の引上げ条件（磁場印加無し、クーラ設置無し）で引上げ成長させたときの固液界面の形状の変化を調べた実験結果を示す。図20の横軸、縦軸は図8の横軸、縦軸に対応している。図20は、成長速度 $V$ を $0.35\text{ mm/min}$ 、 $0.41\text{ mm/min}$ 、 $0.48\text{ mm/min}$ にそれぞれ変化させたときの各成長速度における固液界面形状を示している。この成長速度域では固液界面形状は下に凸となっているのがわかる。

ここで本発明者らは固液界面が上に凸の形状になっているときにはウェーハ面内での $G1$ 分布が一定レベル以上に均一なものとなり $V/G1$ の径方向分布は一定レベル以上に均一になるが、逆に固液界面が下に凸の形状になっているときにはウェーハ面内での $G1$ 分布がばらつき $V/G1$ の径方向分布は均一にはならないことをみいだした。

通常条件では図8に示すように $V/G1$ を臨界値まで低下させたときに固液界面は下に凸となるので、ウェーハ面内の $G1$ 分布に差がつきウェーハ端部で $R-OSF$ が発生しやすくなると考えられる。つまり図7(b)と同様にして結晶中心部を低 $V/G1$ 化したとしても結晶端部での $V/G1$ は臨界値を下回り $R-OSF$ が発生する。

そこでこれを回避するために引上げ速度 $V$ いかににかかわらず固液界面を上凸形状にする方法として、シリコン融液5に $2500\text{ G}$ 以上の水平磁場を印加することが考えられる（方法④）。

図9はギャップ20を $57\text{ mm}$ にしるつば回転数 $C/R$ を $3\text{ rpm}$ にし $3000\text{ G}$ の水平磁場をシリコン融液5に印加するという引上げ条件で固液界面の形状の変化を調べた実験結果を示す。図9の横軸、縦軸は図8の横軸、縦軸に対応してい

る。成長速度 $V$ を $0.35\text{ mm/min} \sim 0.55\text{ mm/min}$ の範囲で変化させた。

同図9に示すように水平磁場を印加する条件では引上げ速度 $V$ いかにかわらず固液界面を上凸の形状にすることができる。

つぎにクーラ30でシリコン結晶10を冷却することで、引上げ速度 $V$ を生産性を落とすことない高速に維持にした状態で固液界面を上凸形状にする方法を考えた(方法⑤)。

図10はギャップ20を30mmにするつば回転数 $C/R$ を4rpmにしシリコン結晶回転数 $S/R$ を13rpmにしクーラ30をシリコン融液5から距離80mmだけ離間した上方に配置するという引上げ条件で直径200mmのシリコン結晶10を作製したときの固液界面の形状の変化を調べた実験結果を示す。図10の横軸、縦軸は図8の横軸、縦軸に対応している。成長速度 $V$ を $0.78\text{ mm/min} \sim 1.48\text{ mm/min}$ の範囲で変化させた。

同図10に示すようにクーラ30でシリコン結晶10を冷却するという条件では、R-O-S-Fが発生する臨界値まで引上げ速度 $V$ を低下させたとしても固液界面形状は上凸となる。そして、 $V/G1$ を臨界値まで低下させたときの下限の引上げ速度 $V$ は図8と比較してわかるように $1.11\text{ mm/min}$ という高速であった。

図11は図10と条件を異ならせてるつば回転数 $C/R$ を1rpmにしたときに、 $V/G1$ を臨界値近傍まで低下させたときの引上げ速度 $V$ を調べた結果を示す。R-O-S-Fを発生させない引上げ速度 $V$ は $1.15\text{ mm/min}$ 以上であった。図10と比べてR-O-S-Fを発生させない引上げ速度での固液界面が上凸になっていることがわかる。このようにクーラ設置に加えて更なるつば回転数を調整することは、固液界面を上凸にするのに効果的であることがわかった。

そこでつば回転数 $C/R$ 、シリコン結晶回転数 $S/R$ の各パラメータが固液界面の形状に及ぼす影響について検討した。

図18は、磁場印加無しでつば回転数 $C/R$ 等他の引上げ条件を同一条件にして、シリコン結晶回転数 $S/R$ だけを変化させたときの固液界面の形状の変化を調べた実験結果を示す。図18の横軸、縦軸は図8の横軸、縦軸に対応している。シリコン結晶回転数 $S/R$ を4rpm、8rpm、12rpmにそれぞれ変化させた。

同図18に示すようにシリコン結晶回転数 $S/R$ を上げるほど固液界面を上凸

にする効果が高まることがわかる。

図 19 は、磁場印加無しでシリコン結晶回転数  $S/R$  等他の引上げ条件を同一条件にして、るつぼ回転数  $C/R$  だけを変化させたときの固液界面の形状の変化を調べた実験結果を示す。図 19 の横軸、縦軸は図 8 の横軸、縦軸に対応している。るつぼ回転数  $C/R$  を 6 rpm、7 rpm、8 rpm、10 rpm にそれぞれ変化させた。

同図 19 に示すようにるつぼ回転数  $C/R$  を上げるほど固液界面を上に出にする効果が高まることがわかる。

したがってクーラ 30 を設置することに加えてシリコン結晶回転数  $S/R$ 、るつぼ回転数  $C/R$  を調整することで、 $R-O-S-F$  が発生する臨界値まで引上げ速度  $V$  を低下させたときの固液界面形状を上に出にすることができる。

このようにクーラ設置という条件またはクーラ設置に加えてシリコン結晶回転数  $S/R$ 、るつぼ回転数  $C/R$  を調整することで、通常条件（図 8）よりもシリコンウェーハ面内で  $R-O-S-F$  を発生させない引上げ速度  $V$  を高速にすることができる。これはクーラ 30 でシリコン結晶 10 を冷却することで  $G1$  が増加し、 $V/G1$  が臨界値まで小さくなったときの速度  $V$  を高くできるからである。

図 12 はクーラ 30 によりシリコン結晶 10 を冷却したときの引上げ速度比  $V/V_{max}$  とシリコン結晶中心部でのボイド欠陥サイズとの関係を示している。

引上げ速度比  $V/V_{max}$  は、シリコン結晶 10 が変形するときの限界速度  $V_{max}$  に対する引上げ速度  $V$  の比率である。

同図 12 に示すように引上げ速度  $V$  を低くし引上げ速度比  $V/V_{max}$  を低下させるほど欠陥サイズが小さくすることがわかる。

引上げ速度  $V$  の低下は  $V \cdot G2$  の低下を意味し  $V \cdot G2$  のパラメータに限ればボイド欠陥サイズの増加を意味するが、この  $V \cdot G2$  の低下によるマイナスの効果以上に低  $V/G1$  効果がきいて、欠陥サイズを縮小させていると考えられる。

以上の検討結果からつぎのような製造方法でシリコンウェーハ 100D を製造することが望ましい。

#### （製造方法 1）

この製造方法 1 では、上記方法⑤が適用されクーラ 30 が CZ 炉 2 内に設置され

る。クーラ30は、シリコン融液5から30mm～500mmの距離に、シリコン結晶10を囲むように配置される。シリコン結晶10の直径を200mmとした。

熱遮蔽板8の下端とシリコン融液表面5aとの間隙のギャップ20が、20mm～100mmに設定される。

そして 引上げ機構4によるシリコン結晶10の引上げ速度Vを調整するとともに、クーラ30の冷却量を調整して、シリコン結晶10の融点近傍での軸方向温度勾配G1を大きくさせ、成長速度Vが1.11～1.45mm/minの範囲で固液界面を融液面に対して上に凸の形状にした状態で、成長条件V/G1を臨界値近傍まで低下させる。このとき固液界面中心高さX<sub>cen</sub>は0～20mmにすることが望ましい。また必要に応じてシリコン結晶回転数S/R、るつぼ回転数C/Rが調整される。

本製造方法によれば図10で説明したようにクーラ30でシリコン結晶10を冷却することでG1が増加し、V/G1を臨界値近傍まで低下させたときの速度Vを1.11mm/min以上に高く維持することができる。ただし図12で説明したようにボイド欠陥サイズの縮小効果を得るために引き上げ速度Vは、OSFを発生させない下限速度1.11mm/min近傍の低速にすることが望ましい。低速とはいえ通常の引上げ条件でOSFを発生させない下限引上げ速度(0.76mm)と比較しても十分高速であり、生産性が劣ることはない。

本製造方法によれば、固液界面を融液面に対して上に凸の形状にした状態で、成長条件V/G1を臨界値近傍まで低下させているので、図7(c)と同様にウェーハ面内でのV/G1の径方向分布が一定レベル以上に均一になりウェーハ面内でOSFを発生させないようにすることができるとともに、低V/G1効果によりボイド欠陥のサイズ、密度を縮小することができる。しかも速度Vは通常条件より高く維持されているのでV・G2が大きくなり、高V・G2効果により欠陥サイズを更に小さくすることができる(図3参照)。このためシリコンウェーハ100Dの全面にわたるボイド欠陥のサイズ、密度を図5に斜線に示すレベルまで小さくすることができる。

図2でシリコンウェーハ100Dの図中横幅が通常条件で得られるシリコンウェーハ100A、100Bの横幅よりも狭くなっているのは、ウェーハ面内でV/

G1が均一化され、ボイド欠陥サイズ、密度がウェーハ面内で均一に縮小されていることを示している。

しかもこの製造方法1では、クーラ30を用いて固液界面を上凸形状にしたので（方法⑤）、水平磁場印加で同様のことを達成する場合（方法④）と比較して装置コストを低く抑えることができる。

つぎに製造方法1の効果を図13を用いて説明する。

図13は引上げ速度と結晶中心部における欠陥サイズとの関係を示している。図13は図7に対応している。

通常の条件では図13（a）に示すように、引上げ速度Vを低下させていくと結晶中心部で低V/G1効果を十分得られる前の速度V1で結晶外周部にOSFが発生してしまう。このため低V/G1効果は得られないが高V・G2効果が得られる引上げ速度V2まで速度Vを高くして欠陥サイズを低下させるようにしている。しかし高V・G2効果だけでは欠陥サイズの縮小効果に限界がある。

方法②では図13（b）に示すように、引上げ速度Vを低下させてV3にすることで結晶中心部で低V/G1効果を十分得られ欠陥サイズを十分に低下させることができる。しかし結晶外周部にOSFが発生してしまうおそれがあるとともに引上げ速度の低下により生産性が悪くなる。

これに対してクーラ30を用いた本発明の場合には図13（c）に示すように、引上げ速度Vを高い速度V5に維持できた上に低V/G1効果が得られるため欠陥サイズを十分に低下させることができる。これに対して方法①では、クーラによってG2を高め限界速度Vmaxを高めているため引上げ速度Vを限界速度Vmax付近の極めて高い速度V4にでき生産性が向上するものの、高V・G2効果だけで低V/G1効果が得られないため欠陥サイズの縮小効果に限界がある。

図14（a）、（b）、（c）、（d）は引上げ速度を1.45 mm/min（引上げ速度比 $V/V_{max}=0.97$ ）、1.25 mm/min（引上げ速度比 $V/V_{max}=0.83$ ）、1.15 mm/min（引上げ速度比 $V/V_{max}=0.77$ ）、1.05 mm/min（引上げ速度比 $V/V_{max}=0.70$ ）と変化させたときのウェーハ面内のR-OSF領域の有無と、ウェーハ1枚当たりのLPD数のヒストグラムを示している。

ヒストグラムの横軸は、ウェーハ1枚あたりでサイズ $0.10\mu\text{m}$ 以上のパーティクルをカウントできた数を示し、縦軸は各カウント数に対応するウェーハ枚数を示している。

同図14に示すように引上げ速度 $V$ を $1.45\text{mm/min}$ から $1.05\text{mm/min}$ まで低下させるにつれてウェーハ1枚当たりの大きなサイズのボイド欠陥が低減していることがわかる。また $1.15\text{mm/min}$ から $1.05\text{mm/min}$ の間の引上げ速度でウェーハ面内にOSFが発生(図10より $1.11\text{mm/min}$ が下限)していることがわかる。

つぎに従来技術1、従来技術2(方法③)と比較した本実施形態の効果について説明する。

従来技術1では固液界面の形状、 $V/G1$ の径方向分布を何ら考慮したものではないので、図4に示す斜線領域は必ずしもボイド欠陥サイズ、密度を低減させることができる領域とはいえるものではなかった。しかし本実施形態によれば、クーラ30の冷却量を調整することにより固液界面を上凸形状にして $V/G1$ の径方向分布を均一にしたので、ウェーハ全面で精度よく欠陥サイズ、密度を小さくすることができる。このためデバイス不良の歩留まりが向上する。

つぎに従来技術2と比較する。

成長中のシリコン結晶の固液界面近傍では、次式に示されるステファン条件で熱収支がバランスしている。

$$K_s \cdot G_s = H \cdot V + K_L \cdot G_L$$

$K_s$  : 結晶の熱伝導率

$K_L$  : 融液の熱伝導率

$G_s$  : 結晶の温度勾配

$G_L$  : 融液の温度勾配

$H$  : 凝固潜熱

$V$  : 引上げ速度

従来技術2(方法③)では、結晶径方向の $V/G1$ 分布を均一にしているが、一般に $V/G1$ 分布を均一にするには、結晶の表面からの抜熱を抑える必要がある。このため凝固潜熱の吐き出し効果が弱まり、上記式で $K_s \cdot G_s$ が小さくなり、引上げ速

度 $V$ を大きくできなくなる。ひいてはボイド欠陥発生温度帯での冷却速度の低下つまり $V \cdot G2$ の低下を招く。このためボイド欠陥縮小化、生産性を阻害することになる。これに対して本実施形態ではクーラ30によりシリコン結晶10を冷却したので $G1$ が大きくなり、引上げ速度 $V$ を大きくしても $V/G1$ を小さくすることができ界面形状を上に出にしたので $V/G1$ の面内分布もほぼ均一な状態に保てる。また引上げ速度 $V$ が大きいため $V \cdot G2$ を大きくすることができる。このため従来技術2と比較してボイド欠陥縮小化、生産性を向上させることができる。

図17は本発明と方法①、方法②、方法③（従来技術2）とを、サイズ0.10  $\mu\text{m}$ 以上のCOP数の低減、生産性、R-O-S-Fの有無について比較したものである。同図17において◎が非常に優れているという評価を示し、○が優れているという評価を示し、△がやや劣るという評価を示している。同図17に示すに本発明は他の方法と比較して、総合的に最も優れているという評価が得られた。

#### （製造方法2）

上記方法④を適用して製造方法1と同様にシリコンウェーハ100Dを製造してもよい。この場合、シリコン融液5に2500G以上の水平磁場を印加して固液界面を上に出形状にする以外は、製造方法1と同様な制御が行われる。製造方法2では、引上げ速度 $V$ いかににかかわらず固液界面を上に出形状にすることができるので、引上げ速度 $V$ の自由度が向上する。

さて上述した第1の実施形態では、シリコンウェーハでのO-S-Fの発生を回避するようにしている。しかし結晶構造的にO-S-F領域であったとしてもデバイスを作製するプロセスでO-S-F核がO-S-Fに顕在化しない場合には、シリコンウェーハの特性として問題にならない場合がある。すなわちR-O-S-Fの核はシリコン結晶中の酸素析出物であることが知られているため、シリコン結晶中の酸素濃度を低下させたり、シリコンウェーハ作製後にO-S-F核が消失可能な熱処理を加えることでO-S-Fの非顕在化が可能にする。そこで、つぎのような製造方法を採用してもよい。

#### （第2の実施形態）

図2に示す100Cは、第2の実施形態のシリコンウェーハを示している。実施形態のシリコンウェーハ100Cは、その面内のうち少なくとも面の中心から外周より内側10mmまでの領域においてOSFが存在しないように製造される。

図5の斜線で示される領域は、第2の実施形態のシリコンウェーハ100℃のR-O S Fの内側領域における平均ボイド欠陥密度、平均ボイド欠陥サイズの範囲を示している。第2の実施形態のシリコンウェーハ100℃はR-O S Fの内側領域における平均ボイド欠陥密度が $5 \times 10^6/\text{cm}^3$ 以下となり、平均ボイド欠陥サイズが100nm以下となる。

第2の実施形態の製造方法は以下のとおりである。

### (製造方法3)

この製造方法3では、上記方法⑤が適用されクーラ30がCZ炉2内に設置される。シリコン結晶10の直径は200mmとした。

そして、引上げ機構4によるシリコン結晶10の引上げ速度Vを調整するとともに、クーラ30の冷却量を調整して、シリコン結晶の融点近傍での軸方向温度勾配G1を大きくさせた状態で、成長条件V/G1を臨界値近傍まで低下させる。

本製造方法によれば図10で説明したようにクーラ30でシリコン結晶10を冷却することでG1が増加し、V/G1を臨界値近傍まで低下させたときの速度Vを高く維持することができる。ただしシリコン結晶10の外周部にO S F領域が発生することを許容しているため図10に示すように固液界面は製造方法1の場合と比較してやや下に凸の形状になるとともに、図12に示すように引上げ速度Vは製造方法1の場合よりも低くなる。このため引上げ速度Vの更なる低下によりボイド欠陥サイズの縮小効果が一層高まる。低速とはいえ通常の引上げ条件でO S Fを発生させない下限引上げ速度(0.76mm/min)と同程度のレベルであり、生産性が劣ることはない。

本製造方法によれば、V/G1を臨界値近傍まで低下させているので低V/G1効果が得られ、ボイド欠陥のサイズ、密度を縮小することができる。しかも速度Vは通常条件と同レベルに高く維持されているのでV・G2が大きくなり、高V・G2効果により欠陥サイズを更に小さくすることができる(図3参照)。このためシリコンウェーハ100℃は、その面内のうち少なくとも面の中心から外周より内側10mmまでの領域において、ボイド欠陥のサイズ、密度を図5に斜線に示すレベルまで小さくすることができる。

図2でシリコンウェーハ100℃の図中横幅が通常条件で得られるシリコンウ



ウェーハ100A、100Bの横幅よりも狭くなっているのは、ウェーハ面内でV/G1が均一化され、ポイド欠陥サイズ、密度がウェーハ面内で均一に縮小されていることを示している。

本製造方法では、OSF核がOSFに顕在化しないようにシリコン結晶10中の酸素濃度が制御されるとともにシリコンウェーハ100Cに熱処理が施される。具体的には以下の各工程のいずれか若しくはこれらの工程が適宜組み合わせられて実施される。

(工程1) シリコン結晶10中の酸素濃度が $12.5 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以下に制御される。

(工程2) シリコンウェーハ100Cに $1000^\circ\text{C}$ 以上の熱処理が施される。

(工程3) シリコンウェーハ100Cに非酸化性雰囲気中 $1000^\circ\text{C}$ 以上の熱処理が施される。

工程3によればシリコンウェーハ表層でのポイド欠陥を消滅させる効果が得られる。

もちろん第1の実施形態の製造方法1、2に(工程1)、(工程2)、(工程3)を適宜加えるようにしてもよい。また第2の実施形態の製造方法3で(工程1)、(工程2)、(工程3)を省略してもよい。

なお上述した各実施例は、ポリッシュドウェーハを製造する場合のみならずアニールウェーハを製造する場合にも適用することができる。

#### (第3の実施形態)

つぎに無欠陥の結晶が得られる成長条件V/Gの許容幅を拡大することができる実施形態について説明する。

図25は本実施形態の装置の構成を側面からみた図である。

同図25に示すように、実施形態の単結晶引き上げ装置101は、単結晶引き上げ用チャンバとしてのCZ炉102を備えている。

CZ炉102内には、多結晶シリコンの原料を溶融して融液105として收容する石英るつぼ103aが設けられている。石英るつぼ103aの外側は黒鉛るつぼ103bによって覆われている。黒鉛るつぼ103bの外側にあつて側方には、石英るつぼ103a内の多結晶シリコン原料を加熱して溶融するヒータ109が設

けられている。

ヒータ 109 と C Z 炉 102 の内壁との間には、保温筒 113 が設けられている。

石英るつぼ 103 a の上方には図示しない引上げ機構が設けられている。溶融が安定化すると、この引上げ機構により種結晶が融液 105 に浸漬されて融液 105 からシリコン単結晶のインゴットが引き上げられる。

C Z 炉 102 の上方には、ゲートバルブ 111 が取り付けられている。ゲートバルブ 111 が閉じられることにより炉 102 内と外気が遮断され炉 102 内を真空（たとえば 20 Torr 程度）に維持することができる。

単結晶引上げのプロセス（1 バッチ）の間で、C Z 炉 102 内には種々の蒸発物が発生する。そこで C Z 炉 102 にはキャリアガスとしてアルゴンガス 107 が上方より供給され図示しない下方の排気口からポンプによって排気される。これにより炉 102 内は所定の低圧に減圧されるとともに炉 102 内の不純物がアルゴンガス 107 とともに排気され炉 102 内がクリーンに保たれる。アルゴンガス 107 の供給流量は 1 バッチ中の各工程毎に設定される。

石英るつぼ 103 a の容量には限りがあることから、引き上げられるシリコン単結晶の重量に応じて、あるいは引上げ回数に応じて、石英るつぼ 103 a 内に追いチャージやリチャージによって多結晶シリコン原料が追加供給される。石英るつぼ 103 a 内に多結晶シリコン原料を追加供給することで、石英るつぼ 1 個当たりで製造されるシリコン単結晶の量を増やすことができ、製造コストを低減させることができる。

黒鉛るつぼ 103 b の底には回転軸 110 が固定されている。シリコン単結晶が引き上げられる際に、石英るつぼ 103 a は黒鉛るつぼ 103 b とともに回転軸 110 によって所定の回転速度で回転する。

また回転軸 110 は鉛直方向に昇降自在であり、石英るつぼ 103 a を黒鉛るつぼ 103 b とともに上下動させて任意の位置に移動させることができる。ここでヒータ 109 の上端に対する黒鉛るつぼ 103 b の上端の相対距離を、るつぼ位置 C/P と定義する。るつぼ位置 C/P の極性は、ヒータ 109 の上端よりも黒鉛るつぼ 103 b の上端が上方に位置した場合をプラス（+）とし、ヒータ 109 の上端よりも黒鉛るつぼ 103 b の上端が下方に位置した場合をマイナス（-）とする。

石英るつぼ 103a の上方にあって、引き上げられるシリコン単結晶の周囲には、略逆円錐台形状の熱遮蔽体（ガス整流筒）108 が設けられている。熱遮蔽体 108 は、種結晶により成長されるシリコン単結晶を、石英るつぼ 103a、黒鉛るつぼ 103b、融液 105、ヒータ 109 などの高温部で発生する輻射熱から断熱、遮蔽するために設けられている。また熱遮蔽体 108 は、引き上げられるシリコン単結晶に、炉内で発生した不純物（シリコンアモルファス）等が付着して、単結晶の育成を阻害することを防止する。熱遮蔽体 108 の下端と融液 105 の表面との間隙のギャップ H の大きさは、シリコン単結晶の成長条件  $V/G$ （ $V$ ：成長速度、 $G$ ：結晶の軸方向温度勾配）を制御する上で重要なパラメータである。そこでギャップ H の大きさを調整するために、熱遮蔽体 108 を昇降させる昇降機構が設けられている。この昇降機構により熱遮蔽体 108 は C Z 炉 102 内で鉛直方向に昇降自在であり、熱遮蔽体 108 を上下動させて任意の位置に移動させることができる。

図 26 は熱遮蔽体 108 を斜視的に示す。同図 26 に示すように、熱遮蔽体 108 には、上面が平坦となるようにフレーム材として吊り部 108a が架け渡されている。この吊り部 108a は、たとえば C・C・M（カーボン・カーボンファイバ複合材料）で構成されている。

吊り部 108a には吊りケーブル 114 が接続されており、吊りケーブル 114 によって熱遮蔽体 108 が吊り下げられている。吊りケーブル 114 は、たとえばタングステンで構成されている。

図 27 は熱遮蔽体 108 を昇降させる昇降機構を示している。

同図 27 に示すように吊りケーブル 114 は巻上ドラム 116 に巻かれている。巻上ドラム 116 は駆動モータ 116 が作動することによって回転される。駆動モータ 116 は直流の電源 121 より電気信号線 122 を介して印加される電圧（たとえば 12V）によって作動する。電源 121 と駆動モータ 116 との間の電気信号線 122 には電流制限抵抗 120 が介在されており、駆動モータ 116 に流れる電流が制限される。

熱遮蔽体 108、吊りケーブル 114、巻上ドラム 116 は電気信号線 122 に電氣的に接続されている。また電気信号線 122 に印加されている電圧を検出する電圧検出器 118 が設けられている。電圧検出器 118 にはリレー 119 が付設さ

れており、このリレー 119 は、電圧検出器 118 で検出される電圧が、所定のしきい値（たとえば 6 V）以下になると、付勢されて、駆動モータ 116 を停止させる。CZ 炉 102 は接地（アース）されている。

図 25 に示すように、熱遮蔽体 108 の外径は、保温筒 113 の上端開口部に応じた大きさに形成されている。熱遮蔽体 108 が上昇しその端が CZ 炉 102 の内壁に接触したときの位置を A、熱遮蔽体 108 が位置 A よりも下降して、熱遮蔽体 108 の下部が保温筒 113 の開口部に位置したときの位置を B、熱遮蔽体 108 が位置 B よりも更に下降して、熱遮蔽体 108 の上部が保温筒 113 の開口部に位置したときの位置を C とする。

熱遮蔽体 108 は、図 28 に示すように、CZ 炉 102 内に上方より供給されるアルゴンガス 107 を、融液 105 の表面の中央に導き、さらに融液 105 の表面を通過させて融液 105 の表面の周縁部に導く。そして、アルゴンガス 107 は、CZ 炉 102 内で生成された CO ガス 112、特に CZ 炉 102 の上部に漂う CO ガス 112 や石英るつぼ 103a と黒鉛るつぼ 103b が上端で接触する部分 D で生成された CO ガス 112 を、そのアルゴンガス 107 の流れにのせて、CZ 炉 102 の下部に設けた排気口から排出させる。

また熱遮蔽体 108 によって融液 105 の液面上のガス流速が安定化し、融液 105 から蒸発する酸素を安定な状態に保つことができる。

つぎに上述した実施形態装置の動作について説明する。

CZ 法によるプロセスは概略すると、溶融、溶融安定化、引上げ、冷却、取り出しの各工程からなる。リチャージによる方法ではこのプロセスが繰り返され複数本のシリコン単結晶が引き上げられ、1 本シリコン単結晶が引き上げられる毎に、つぎの溶融工程で多結晶シリコン原料の追加供給が行われる。追いチャージによる方法では溶融工程で初期の多結晶シリコン原料を供給して初期の分が溶融した後に追加分の原料が供給される。リチャージや追いチャージが行われる際にはゲートバルブ 111 が閉じられる。シリコン単結晶の製造のプロセス中、特に溶融工程で CO ガス 112 が融液 105 に取り込まれる易く、さらに溶融工程のうちゲートバルブ 111 が閉じられた状態で CO ガス 112 が融液 105 に特に取り込まれる易いといわれている。

### ・ 溶融工程

溶融工程ではゲートバルブ 1 1 1 が閉じられる。そしてゲートバルブ 1 1 1 が閉じられた状態では、熱遮蔽体 1 0 8 は図 2 5 に示す位置 A まで上昇される。

すなわち図 2 7 の昇降機構において駆動モータ 1 1 7 が作動し巻上ドラム 1 1 6 が回転する。これにより吊りケーブル 1 1 4 が上昇し熱遮蔽体 1 0 8 が上昇される。熱遮蔽体 1 0 8 が位置 A に達すると熱遮蔽体 1 0 8 の上端が C Z 炉 1 0 2 の内壁に接触する。このため熱遮蔽体 1 0 8 がアースされた状態となり、熱遮蔽体 1 0 8、吊りケーブル 1 1 4、巻上ドラム 1 1 6 を介して電気信号線 1 2 2 が接地電位となる。このため電圧検出器 1 1 8 で検出される電圧がしきい値以下となりリレー 1 1 9 が付勢され、駆動モータ 1 1 7 が停止する。このため熱遮蔽体 1 0 8 は、C Z 炉 1 0 2 の内壁に接触した位置 A で丁度停止する。

なお熱遮蔽体 1 0 8 の吊り部 1 0 8 a は、可撓性のある C. C. M で構成されているため、駆動モータ 1 1 7 がオーバーランしたときに吊りケーブル 1 1 4 の撓みを吸収することができる。

熱遮蔽体 1 0 8 が位置 A に位置されたときのガスの流れは図 2 8 に示される。従来にあっては熱遮蔽体 1 0 8 は図 2 9 に示されるように位置 B に位置されていた。以下図 2 9 の対比において図 2 8 のガスの流れについて説明する。

図 2 9 に示すように、通常、溶融工程ではヒータ 1 0 9 からの熱吸収をよくするため、そして C O ガス 1 1 2 の巻き込みを抑制するために、るつぼ位置 C/P を、引上げ工程の位置よりも高く保っている。一方、熱遮蔽体 1 0 8 は多結晶シリコン原料の熔解の熱効率を高める観点からはなるべく低い位置（C 位置）に位置させる必要があるが、原料や融液 1 0 5 との接触を回避するために中間の位置 B に位置させるようにしている。この状態では、アルゴンガス 1 0 7 の一部は、C Z 炉 1 0 2 内で生成された C O ガス 1 1 2 とともに、C Z 炉 1 0 2 の上方から熱遮蔽体 1 0 8 の下方、ヒータ 1 0 9 と黒鉛るつぼ 1 0 3 b との間を介して C Z 炉 1 0 2 の下方より排気されるものの、アルゴンガス 1 0 7 の一部は、C O ガス 1 1 2 とともに、熱遮蔽体 1 0 8 の外側から熱遮蔽体 1 0 8 の上端、内側を介して融液 1 0 5 に向かう流れ、つまり熱遮蔽体 1 0 8 を上下方向に回流する流れを形成する。このため C O ガス 1 1 2 が融液 1 0 5 に接触し炭素が融液 1 0 5 に取り込まれる易くなる。

これに対して図28に示すように熱遮蔽体108を、その上端がCZ炉102の内壁に接触する位置Aに位置させた場合には、アルゴンガス107がCOガス112とともに、熱遮蔽体108の外側から熱遮蔽体108の上端、内側を介して融液105に向かう流れ、つまり熱遮蔽体108の回りを上下方向に回流する流れは形成されない。すなわちアルゴンガス107は整流され、CZ炉102内で生成されたCOガス112をのせて、CZ炉102の上方から熱遮蔽体108の下方、ヒータ109と黒鉛るつぼ103bとの間を介してCZ炉102の下方より効率よく排気される。このようにアルゴンガス107が整流されることによって、CZ炉102の上部に漂うCOガス112のみならず石英るつぼ103aと黒鉛るつぼ103bとの反応で発生したCOガス112も下方に向かって効率よく排気されるため、溶解中に融液105に取り込まれる炭素の量が図29の場合と比較して格段に減少する。

これにより、引き上げられるシリコン単結晶内の炭素濃度を $3 \times 10^{15}$  atoms/cm<sup>3</sup> 以下まで低減することができる。

なおアルゴンガス107の整流作用によってガスが効率的に排気されるため、CZ炉102内のシリコンアモルファス等の不純物も炉外に効率よく排出され、炉内の汚染を従来よりも低減できるという副次的な効果も得られる。

また本実施形態では、熱遮蔽体108をCZ炉102の内壁に接触させた位置Aに位置させているので、ガス流によって熱遮蔽体108が揺動することが抑制され、安定したガスの流れが形成される。

#### ・ 引き上げ工程

引き上げ工程では、種結晶が融液105に浸漬され種結晶を引き上げることでシリコン単結晶のインゴットが生成される。

引き上げ工程では、熱遮蔽体108は、本来の機能を果たすことができる位置、つまり石英るつぼ103a内の融液105で発生する輻射熱から、引き上げられるシリコン単結晶を遮蔽できる位置に位置決めされる。溶融工程でA位置に位置されていた場合には、熱遮蔽体108はB位置まで下降される。

引き上げの工程では、引き上げられるシリコン単結晶からボイド欠陥、OSF（酸素誘起積層欠陥）および転位クラスタ（格子間シリコン型転位欠陥）が排除される

ように、成長条件 $V/G$  ( $V$ : 成長速度、 $G$ : 結晶の軸方向温度勾配) を調整しつつ、シリコン単結晶が引き上げられる。

図 21 の詳細は、後述するが、ここでは図 21 を用いて、シリコン単結晶中の炭素濃度と引上げの際の成長条件 $V/G$ との関係について説明する。図 21 の横軸はシリコン単結晶中の炭素濃度 ( $\text{atoms}/\text{cm}^3$ ) であり、縦軸は ( $V/G$ ) 0 で規格化した成長条件 $V/G$ である。ここで ( $V/G$ ) 0 は、炭素無添加結晶における $V/G$ の臨界値つまり極微量炭素条件でのニュートラルな状態を表す $V/G$ 値である。

同図 21 に示すようにシリコン単結晶中の炭素濃度が  $3 \times 10^{15} \text{atoms}/\text{cm}^3$  以下になると、無欠陥で結晶を製造できる範囲 (無欠陥領域) が急激に拡大することがわかる。それによって縦軸の無欠陥の結晶が得られる成長条件 $V/G$ の許容幅が拡大される。このため、たとえ結晶成長中に $V/G$ が動的に変化したとしても、引上げ速度 $V$ の許容幅が大きく、成長条件 $V/G$ の制御が容易となる。

このため無欠陥のシリコン単結晶の取得率が向上し、無欠陥のシリコン単結晶の製造コストが低減する。この結果、無欠陥のシリコン単結晶を工業的に容易かつ安定して製造することが可能になる。たとえば IC および LSI の基板として優れたシリコンウェーハを高い歩留まりで製造することができるとともに、IC および LSI の製造工程には欠かせないパーティクルモニタ用シリコンウェーハを安価に製造することができる。

また本実施形態によれば、単結晶引上げ装置 101 に既存の熱遮蔽体 108 を利用し、その位置決めを行うだけで、CO ガス 112 が融液 105 に取り込まれないアルゴンガス 107 の流れを安定して形成することができ、CO ガス 112 を効率よく炉外に排出することができる。このため従来技術 9～12 と比較して、単結晶引上げ装置 101 自体の製造コストを減らすことができるとともに、シリコン単結晶中の炭素濃度を安定して低くすることができる。

上述した説明では、熱遮蔽体 108 を CZ 炉 102 の内壁に接触する位置 A まで上昇させているが、必ずしも完全に接触させる必要はなく、図 28 と同様なガスの流れが実現できるのであれば、熱遮蔽体 108 の上端と CZ 炉 102 の内壁との距離が 0～30 mm 程度に近接した距離になっていたとしてもよい。

また上述した説明では、るつぼ位置 C/P が通常 (従来) の熔融工程と同じ位置

(図29と同じ位置)であるものとして説明したが、回転軸110を下降させて、るつぼ位置C/Pを通常(従来)の溶融工程よりも低い位置まで下降させて、更にシリコン単結晶中の炭素濃度を低下させてもよい。

また上述した説明では、アルゴンガス107の流量については言及しなかったが、アルゴンガス107の流量を通常(従来)の溶融工程で設定される流量よりも増加させることで、更にシリコン単結晶中の炭素濃度を低下させてもよい。

図37は、熱遮蔽体108が位置Aに位置されている状態で、るつぼ位置C/P(mm)、アルゴンガス107の流量(L/min)を変化させたときのシリコン単結晶中の炭素濃度(atoms/cm<sup>3</sup>)を示した表である。同図37に示すように、るつぼ位置C/Pをマイナスの位置にするか、ガス流量を増加することで炭素濃度の低減が図られることが確認された。るつぼ位置C/Pを-70(mm)まで下げ、アルゴンガス7の流量を120(L/min)まで増加させたときに炭素濃度が $0.01 \times 10^{17}$  atoms/cm<sup>3</sup> となり、最も炭素濃度が減っているのがわかる。

つぎに熱遮蔽体108の位置、るつぼ位置C/Pと、ガスの流れ、炭素濃度との関係について図30～図35を参照して説明する。図36は図30～図35の各水準①～⑥に対応させて熱遮蔽体108の位置、るつぼ位置C/P、炭素濃度の低い順位((1)～(6))を表で示している。図36に示すように、図33の水準④→図30の水準①→図35の水準⑥→図32の水準③→図34の水準⑤→図31の水準②の順番にシリコン単結晶中の炭素濃度が高くなった。以下炭素濃度が低い順にガスの流れと炭素濃度との関係について説明する。

図33は、熱遮蔽体108が位置Aに位置決めされ、るつぼ位置C/Pが-100(mm)に位置決めされた水準④のガスの流れを示している。同図33に示すように、水準④では、アルゴンガス7がCOガス112とともに、熱遮蔽体108の外側から熱遮蔽体108の上端、内側を介して融液105に向かう流れ、つまり熱遮蔽体108の回りを上下方向に回流する流れは形成されていない。すなわちアルゴンガス107は整流化されている。図33の水準④は全て的水準の中で最もガス流れが層流化しており、石英るつぼ103a内で内側に巻き込む渦も形成されていない。このため水準④は全て的水準の中で最も炭素濃度が低くなっている(炭素濃度順位(1))。



図30は、熱遮蔽体108が位置Aに位置決めされ、るつぼ位置C/Pが23 (mm) に位置決めされた水準①のガスの流れを示している。同図30に示すように、水準①では、アルゴンガス107がCOガス112とともに、熱遮蔽体108の外側から熱遮蔽体108の上端、内側を介して融液105に向かう流れ、つまり熱遮蔽体108の回りを上下方向に回流する流れは形成されていない。すなわちアルゴンガス107は整流化されている。しかし図30の水準①は図33の水準④と比較して石英るつぼ103a内で内側に巻き込む渦が形成されている。このため図33の水準④よりも炭素濃度の低減の効果が低くなっている（炭素濃度順位（2））。

図35は、熱遮蔽体108が位置Cに位置決めされ、るつぼ位置C/Pが-100 (mm) に位置決めされた水準⑥のガスの流れを示している。同様に図32は、熱遮蔽体108が位置Cに位置決めされ、るつぼ位置C/Pが23 (mm) に位置決めされた水準③のガスの流れを示している。

これら図35、図32に示すように、水準⑥、③では、アルゴンガス107がCOガス112とともに、熱遮蔽体108の外側から熱遮蔽体108の上端、内側を介して融液105に向かう流れ、つまり熱遮蔽体108の回りを上下方向に回流する流れは形成されていない。すなわちアルゴンガス107は整流化されている。ガスの流れとしては層流的であるといえるが、融液105の上方からガスが舞い上がり熱遮蔽体108の内側をとおり熱遮蔽体108の上方に逆流するガスの流れが形成されているため、水準④、①よりも炭素濃度の低減の効果が低くなっている（水準⑥は炭素濃度順位（3）、水準③は炭素濃度順位（4））。なお、熱遮蔽体108がC位置に位置決めされると熱遮蔽体108の上部が保温筒113と開口部と接触し、炭素が発生するおそれがある。このため炭素の発生要因を少なくするためにも熱遮蔽体108をC位置に位置決めするのは望ましくない。

図34は、熱遮蔽体108が位置Bに位置決めされ、るつぼ位置C/Pが-100 (mm) に位置決めされた水準⑤のガスの流れを示している。同様に図31は、熱遮蔽体108が位置Bに位置決めされ、るつぼ位置C/Pが23 (mm) に位置決めされた水準②のガスの流れを示している。

これら図34、図31に示すように、水準⑤、②では、アルゴンガス7がCOガス112とともに、熱遮蔽体108の外側から熱遮蔽体108の上端、内側を介し

て融液 105 に向かう流れ、つまり熱遮蔽体 108 の回りを上下方向に回流する流れが形成されている。すなわちアルゴンガス 107 は整流化されていない。このため CO ガス 112 が融液 105 に取り込まれやすく、炭素濃度が高くなっている（水準⑤は炭素濃度順位（5）、水準②は炭素濃度順位（6））。

なお上記各水準①～⑥それぞれについてアルゴンガス 7 を流量を 80 (L/min) から 100 (L/min) に増加させたところ、流量を増加させた場合の方が各水準で炭素濃度が低くなるという結果を得た。

以上のことから、シリコン単結晶中の炭素濃度に影響を与えるパラメータには、熱遮蔽体 108 の位置、るつぼ位置 C/P、アルゴンガス 107 の流量があり、図 33（水準④）に示すように、熱遮蔽体 108 の位置を CZ 炉 102 の内壁に接触する位置 A か CZ 炉 102 の内壁に近接させた位置に位置させ、かつるつぼ位置 C/P をマイナスの位置つまり黒鉛るつぼ 103 b の上端がヒータ 109 の上端よりも下方にある位置に位置させ、更にアルゴンガス 107 の流量を増加させることで、炭素濃度を最も低下させることができることがわかった。ただし重要なパラメータは、熱遮蔽体 108 の位置であり、図 33（水準④）、図 30（水準①）に示すように、るつぼ位置 C/P に関係なく、熱遮蔽体 108 の位置を CZ 炉 102 の内壁に接触する位置 A か CZ 炉 102 の内壁に近接させた位置に位置させることで、炭素濃度を低下させることができることがわかった。

なお上述した説明では、溶融工程のうちゲートバルブ 111 が閉じられた状態のときに、図 28 ないしは図 33（水準④）ないしは図 30（水準①）で示される位置に、熱遮蔽体 108、るつぼ 103 a、103 b が位置決めされる場合を想定したが、溶融工程のうちゲートバルブ 111 が閉じられていない状態のときに、図 28 ないしは図 33（水準④）ないしは図 30（水準①）で示される位置に、熱遮蔽体 108、るつぼ 103 a、103 b を位置決めしてもよい。さらに溶融工程以外の工程で、同様に位置決めを行うようにしてもよい。

シリコン単結晶中の炭素濃度を低下させる手段、手法は、上述した従来技術 9～12 を併用してもよい。たとえば黒鉛るつぼ 103 b、ヒータ 109、熱遮蔽体 108 などの高温に晒される黒鉛部材を SiC で被覆して、CO ガス 112 の発生自体を抑制してもよい。

つぎに図21～図24を用いてシリコン単結晶中の炭素濃度と成長条件 $V/G$ との関係について考察する。

図22は、石英るつぼ103aの直径が22インチの単結晶引上げ装置101を用いて、結晶の直径が200mmで炭素濃度が $3 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ のシリコン単結晶を引き上げた場合の実験結果であり、成長速度 $V$ を変化させたときの結晶内の欠陥種の分布を示している。実験では成長速度 $V$ を徐々に低下させてシリコン単結晶を得た。図23は、炭素濃度を図22よりも $6 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^3$ と更に低下させた他は、図22と同じ条件で結晶内の欠陥種の分布を調べた結果を示している。

図22、図23の横軸は成長速度 $V$  (mm/min)であり、縦軸は結晶の中心からの距離(半径方向位置) (mm)である。

実験では結晶の各位置における欠陥種の分布を、酸素析出熱処理後のX線トポグラフ法、銅デコレーション後のX線トポグラフ法、Seccoエッチング法の併用により、判定、評価した。図22のシリコン単結晶中の炭素濃度( $3 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ )は、厚さ2mmのサンプルを用いて、FTIR法により測定した。また図23のシリコン単結晶中の炭素濃度( $6 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^3$ )は、放射化分析により評価、測定した。

図22、図23に示すように、横軸位置、縦軸位置に対応させて各欠陥種が顕れる。それらはボイド欠陥が顕れるボイド欠陥領域であり、OSFのリングであるR-OSFが顕れるOSFリング領域であり、転位クラスタが顕れる転位クラスタ領域である。無欠陥結晶が得られる無欠陥領域は、転位クラスタ領域とボイド欠陥領域との間に顕れる。無欠陥領域は空孔型無欠陥領域と格子間シリコン型無欠陥領域とに分けられ、それらのニュートラルな境界は破線で示している。

図22と図23を比較すると、図22よりも炭素濃度が低く極低炭素濃度( $6 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^3$ )となっている図23の方が、無欠陥領域に対応する成長速度 $V$ の幅が著しく拡大しているのがわかる。図22では結晶の半径方向の全領域で無欠陥となるような成長速度 $V$ は存在せず、成長速度 $V$ を一定とすれば必ずいずれかの欠陥が結晶の半径方向のどこかには存在することになる。しかし図23では極低炭素化によって無欠陥領域に対応する成長速度 $V$ の幅が著しく拡大されており、成

長速度 $V$ を多少変化させたとしても結晶の半径方向の全領域で無欠陥となる。

つぎに炭素濃度と欠陥種との関係を調べるために、炭素濃度がそれぞれ $6 \times 10^{14}$  atoms/cm<sup>3</sup>、 $1 \times 10^{15}$  atoms/cm<sup>3</sup>、 $3 \times 10^{15}$  atoms/cm<sup>3</sup>、 $6 \times 10^{16}$  atoms/cm<sup>3</sup>のシリコン単結晶を育成し、図22、図23に示す実験と同様な評価を行った。ここで高炭素濃度 $6 \times 10^{16}$  atoms/cm<sup>3</sup>のシリコン単結晶は、炭素を故意にドーピングすることで取得したものであり、低炭素濃度 $6 \times 10^{14}$  atoms/cm<sup>3</sup>、 $1 \times 10^{15}$  atoms/cm<sup>3</sup>のシリコン単結晶は、図25に示す実施形態装置101を用いCOガス112を効率的に排出することによって取得したものである。

図24に示す表は実験結果を示しており、各炭素濃度に対応させて各欠陥種が変化する境界における $(V/G)/(V/G)_0$ 値を示している。図24では、低成長速度 $V$ 側のOSF境界 $\alpha$ 、ニュートラル位置 $\beta$ 、転位クラスタ発生境界 $\gamma$ の $(V/G)/(V/G)_0$ 値を示している。ここで低成長速度 $V$ 側のOSF境界 $\alpha$ とはOSFリング領域と無欠陥領域との境界のことであり、ニュートラル位置 $\beta$ とは無欠陥領域中で空孔型無欠陥領域と格子間シリコン型無欠陥領域とを分ける境界のことであり、転位クラスタ発生境界 $\gamma$ とは無欠陥領域と転位クラスタ領域との境界のことである。

なお $(V/G)/(V/G)_0$ は、前述したように $V/G_0$ で規格化した成長条件 $V/G$ であり、 $V/G_0$ は極微量炭素条件でのニュートラル状態を表す $V/G$ 値である。 $G$ は前述した本発明者らに係る特許文献3に開示された方法を用いて計算により求めた。

図21は、図24に表として示される実験結果を、炭素濃度(atoms/cm<sup>3</sup>)、規格化した成長条件 $(V/G)/(V/G)_0$ に対応させて欠陥種の分布として表したものである。前述したようにシリコン単結晶中の炭素濃度が $3 \times 10^{15}$  atoms/cm<sup>3</sup>

以下になると急激に、無欠陥のシリコン単結晶が得られる成長条件 $V/G$ の幅が拡大しているのがわかる。

なお上述した説明では、図25に示す引上げ装置101を用い効率的にCOガス112を排出することにより炭素濃度を $3 \times 10^{15}$  atoms/cm<sup>3</sup>以下に低下させているが、この技術を適用することなく従来技術9～12に示される従来技術のみを適用して炭素濃度を低下させてもよい。

## 請求の範囲

1. シリコン融液からシリコン結晶を引上げ成長させ、引き上げ成長されたシリコン結晶からシリコンウェーハを取得するようにしたシリコンウェーハの製造方法において、

シリコン結晶の融点近傍での軸方向温度勾配  $G1$  を大きくさせ、シリコン結晶引上げ中の融液とシリコン結晶との境界である固液界面を融液面に対して上に凸の形状にした状態で、成長条件  $V/G1$  ( $V$ : 成長速度、 $G1$ : シリコン結晶の融点近傍での軸方向温度勾配) を臨界値近傍まで低下させて、

シリコン結晶を引上げ成長させること

を特徴とするシリコンウェーハの製造方法。

2. クーラによってシリコン結晶を冷却することにより、成長速度  $V$  が  $V_{max}$  (シリコン結晶が変形せずに成長できる限界成長速度) の  $97\% \sim 75\%$  の範囲で前記固液界面を融液面に対して上に凸の形状にした状態で、成長条件  $V/G1$  を臨界値近傍まで低下させて、

シリコンウェーハ全面において OSF (酸化誘起積層欠陥) の領域が存在しないシリコン結晶を引上げ成長させること

を特徴とする請求の範囲 1 記載のシリコンウェーハの製造方法。

3. クーラによってシリコン結晶を冷却することにより、シリコン結晶の融点近傍での軸方向温度勾配  $G1$  を大きくさせた状態で成長条件  $V/G1$  を臨界値近傍まで低下させること

を特徴とする請求の範囲 1 記載のシリコンウェーハの製造方法。

4. シリコン融液に磁場を印加することにより、前記固液界面を融液面に対して上に凸の形状にすること

を特徴とする請求の範囲 1 記載のシリコンウェーハの製造方法。

5. クーラによってシリコン結晶を冷却するとともに、シリコン結晶の回転数またはシリコン融液を収容するつぼの回転数を調整することにより

、前記固液界面を融液面に対して上に凸の形状にすること

を特徴とする請求の範囲 1 記載のシリコンウェーハの製造方法。

6. シリコン融液からシリコン結晶を引上げ成長させ、引き上げ成長されたシリ

コン結晶からシリコンウェーハを取得するようにしたシリコンウェーハの製造方法において、

クーラによってシリコン結晶を冷却することにより、シリコン結晶の融点近傍での軸方向温度勾配  $G1$  を大きくさせた状態で、成長条件  $V/G1$  を臨界値近傍まで低下させて、

シリコンウェーハの面内のうち少なくとも面の中心から外周より内側 10 mm までの領域において OSF (酸化誘起積層欠陥) の領域が存在しないシリコン結晶を引上げ成長させること

を特徴とするシリコンウェーハの製造方法。

7. シリコン結晶中の酸素濃度が  $12.5 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$

(1979年ASTM) 以下に制御されること

を特徴とする請求の範囲6記載のシリコンウェーハの製造方法。

8. シリコンウェーハで OSF 核が OSF に顕在化しないように、シリコンウェーハに  $1000^\circ\text{C}$  以上の熱処理を施すこと

を特徴とする請求の範囲6記載のシリコンウェーハの製造方法。

9. シリコンウェーハで OSF 核が OSF に顕在化しないように、かつシリコンウェーハ表層でボイド欠陥が消滅するように、シリコンウェーハに非酸化性雰囲気中で  $1000^\circ\text{C}$  以上の熱処理を施すこと

を特徴とする請求の範囲6記載のシリコンウェーハの製造方法。

10. シリコン融液からシリコン結晶を引上げ機構によって引上げ成長させ、引き上げ成長されたシリコン結晶からシリコンウェーハを取得するようにしたシリコンウェーハの製造装置において、

前記シリコン融液の上方に、シリコン結晶を冷却するクーラが設けられ、

前記引上げ機構によるシリコン結晶引上げ速度と、前記クーラの冷却量を調整することにより、

シリコン結晶の融点近傍での軸方向温度勾配  $G1$  を大きくさせ、シリコン結晶引上げ中の融液とシリコン結晶との境界である固液界面を融液面に対して上に凸の形状にした状態で、成長条件  $V/G1$  ( $V$ : 成長速度、 $G1$ : シリコン結晶の融点近傍での軸方向温度勾配) を臨界値近傍まで低下させて、

シリコン結晶を引上げ成長させること

を特徴とするシリコンウェーハの製造装置。

11. クーラによってシリコン結晶を冷却することにより、成長速度 $V$ が $V_{\max}$  (シリコン結晶が変形せずに成長できる限界成長速度)の97%~75%の範囲で前記固液界面を融液面に対して上に凸の形状にした状態で、成長条件 $V/G1$ を臨界値近傍まで低下させて、

シリコンウェーハ全面においてOSF (酸化誘起積層欠陥) の領域が存在しないシリコン結晶を引上げ成長させること

を特徴とする請求の範囲10記載のシリコンウェーハの製造装置。

12. シリコン融液からシリコン結晶を引上げ成長させ、引き上げ成長されたシリコン結晶からシリコンウェーハを取得するようにしたシリコンウェーハの製造装置において、

前記シリコン融液の上方に、シリコン結晶を冷却するクーラが設けられ、  
前記引上げ機構によるシリコン結晶引上げ速度と、前記クーラの冷却量を調整することにより、

シリコン結晶の融点近傍での軸方向温度勾配 $G1$ を大きくさせた状態で、成長条件 $V/G1$ を臨界値近傍まで低下させて、

シリコンウェーハの面内のうち少なくとも面の中心から外周より内側10mmまでの領域においてOSF (酸化誘起積層欠陥) の領域が存在しないシリコン結晶を引上げ成長させること

を特徴とするシリコンウェーハの製造装置。

13. 前記クーラは、シリコン融液から30mm~500mmの距離に、シリコン結晶を囲むように配置されていること

を特徴とする請求の範囲10記載のシリコンウェーハの製造装置。

14. 前記クーラは、シリコン融液から30mm~500mmの距離に、シリコン結晶を囲むように配置されていること

を特徴とする請求の範囲12記載のシリコンウェーハの製造装置。

15. 前記シリコン融液の上方に、熱遮蔽板が設けられ、当該熱遮蔽板の下端とシリコン融液表面との間隙のギャップが、20mm~100mmに設定されている

こと

を特徴とする請求の範囲 10 記載のシリコンウェーハの製造装置。

16. 前記シリコン融液の上方に、熱遮蔽板が設けられ、当該熱遮蔽板の下端とシリコン融液表面との間隙のギャップが、20 mm～100 mmに設定されていること

を特徴とする請求の範囲 12 記載のシリコンウェーハの製造装置。

17. シリコン融液から引上げ成長されることによって取得されたシリコンウェーハであって、

シリコンウェーハ全面においてOSF（酸化誘起積層欠陥）の領域が存在せず、シリコンウェーハ全面における平均ボイド欠陥密度が $5 \times 10^6 / \text{cm}^3$ 以下であって、シリコンウェーハ全面における平均ボイド欠陥サイズが100 nm以下であること

を特徴とするシリコンウェーハ。

18. シリコン融液から引上げ成長されることによって取得されたシリコンウェーハであって、

シリコンウェーハの面内のうち少なくとも面の中心から外周より内側10 mmまでの領域においてOSF（酸化誘起積層欠陥）の領域が存在せず、シリコンウェーハの面内のうち少なくとも面の中心から外周より内側10 mmまでの領域における平均ボイド欠陥密度が $5 \times 10^6 / \text{cm}^3$ 以下であって、平均ボイド欠陥サイズが100 nm以下であること

を特徴とするシリコンウェーハ。

19. 炭素の濃度を $3 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ 以下とし、成長条件V/G（V：成長速度、G：結晶の軸方向温度勾配）を調整することによって、ボイド欠陥、OSF（酸素誘起積層欠陥）および転位クラスタ（格子間シリコン型転位欠陥）を排除した無欠陥のシリコン単結晶を製造する方法。

20. 炭素の濃度が $3 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ 以下の範囲で、成長条件V/G（V：成長速度、G：結晶の軸方向温度勾配）を調整することによって、製造されてなる、ボイド欠陥、OSF（酸素誘起積層欠陥）および転位クラスタ（格子間シリコン型転位欠陥）が排除された無欠陥のシリコン単結晶。



21. 上方よりキャリアガスが供給され下方より排気される単結晶引き上げ用チャンバと、前記単結晶引き上げ用チャンバ内に設けられ、原料が供給されて原料を溶融するつぼと、前記つぼの上方に配置されキャリアガスを前記つぼ内の融液表面に導く熱遮蔽体が備えられ、前記つぼ内の融液からシリコン単結晶を引き上げるようにしたシリコン単結晶の引き上げ装置において、

前記熱遮蔽体を、昇降自在とし、

引き上げられるシリコン単結晶内の炭素濃度が  $3 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$  以下となる位置に、前記熱遮蔽体を位置決めするとともに、

引き上げられるシリコン単結晶からボイド欠陥、OSF（酸素誘起積層欠陥）および転位クラスタ（格子間シリコン型転位欠陥）が排除されるように、成長条件  $V/G$ （ $V$ ：成長速度、 $G$ ：結晶の軸方向温度勾配）を調整しつつ、シリコン単結晶を引き上げること

を特徴とするシリコン単結晶の引き上げ装置。

欠陥形成メカニズムの概念図

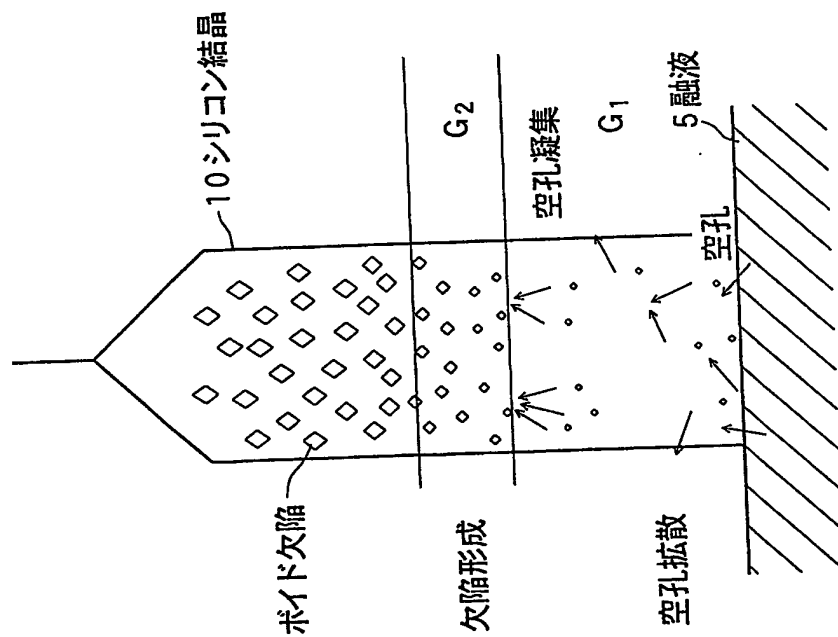


FIG.1A

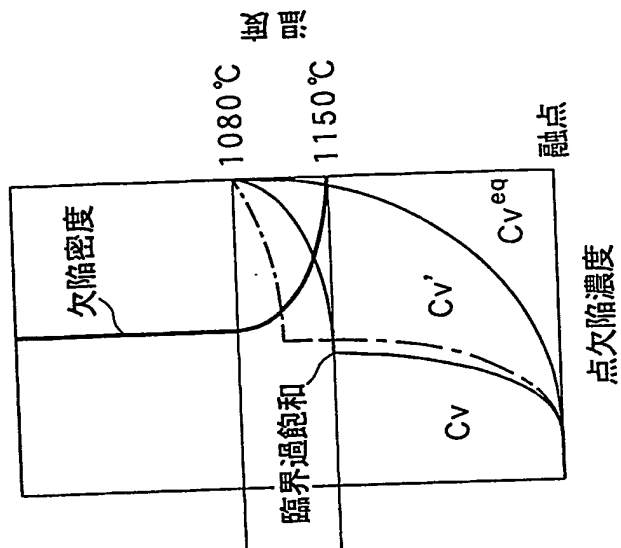
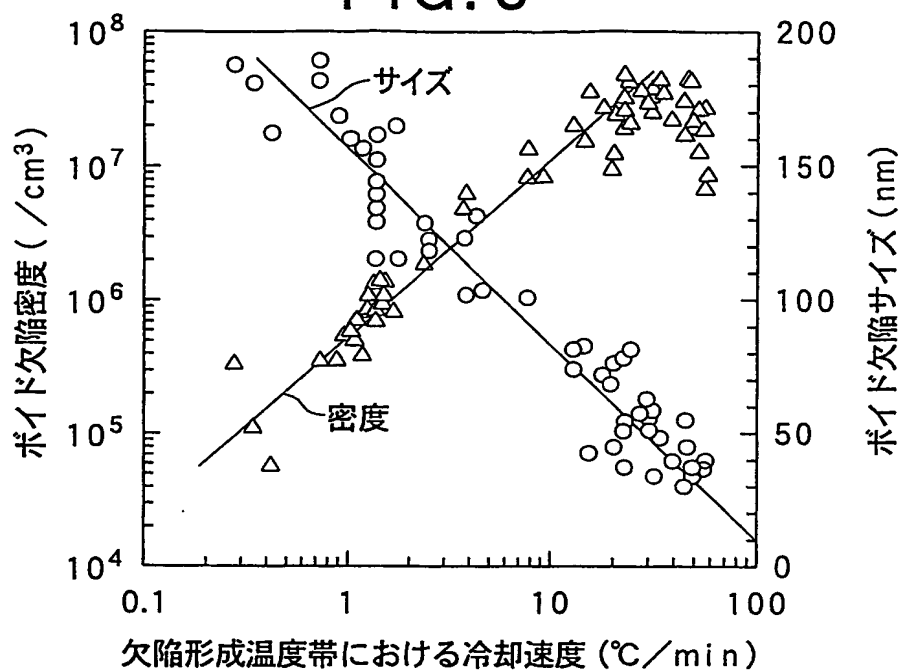


FIG.1B



FIG. 3



冷却速度とボイド欠陥密度およびサイズとの関係

FIG. 4

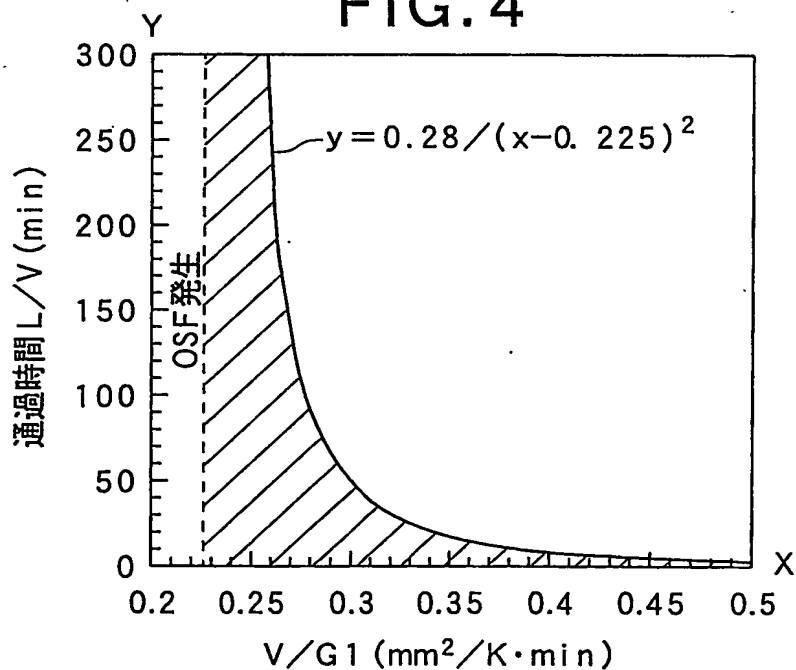
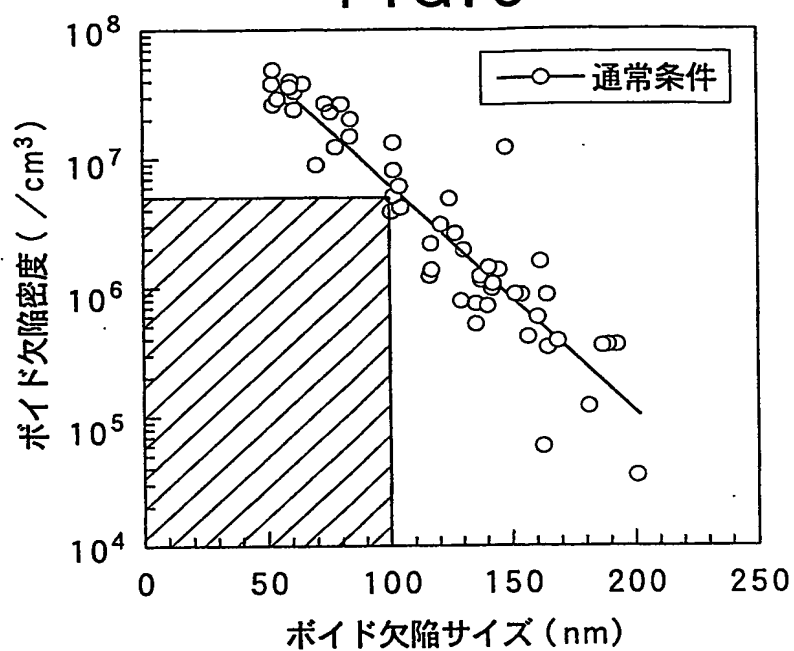
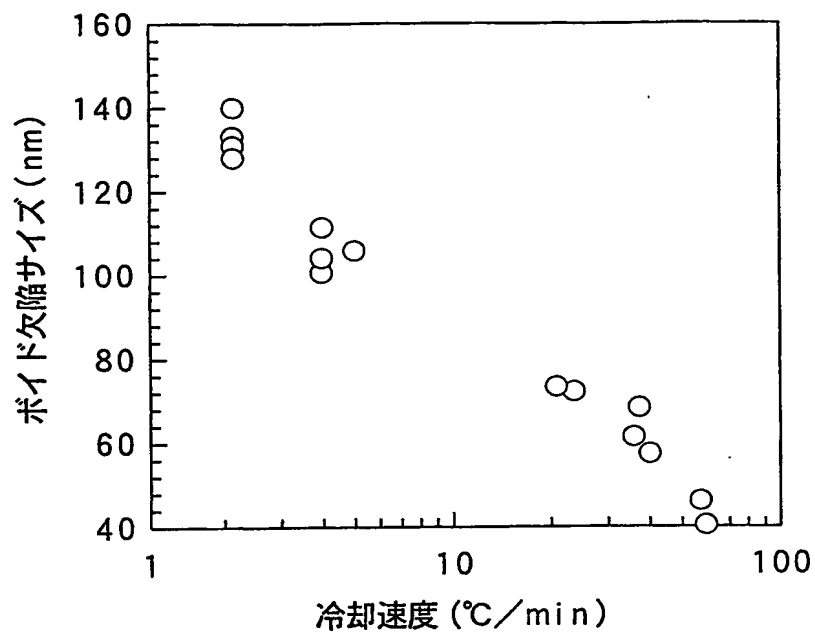
 $V/G1$  と通過時間との関係 (従来技術)

FIG. 5

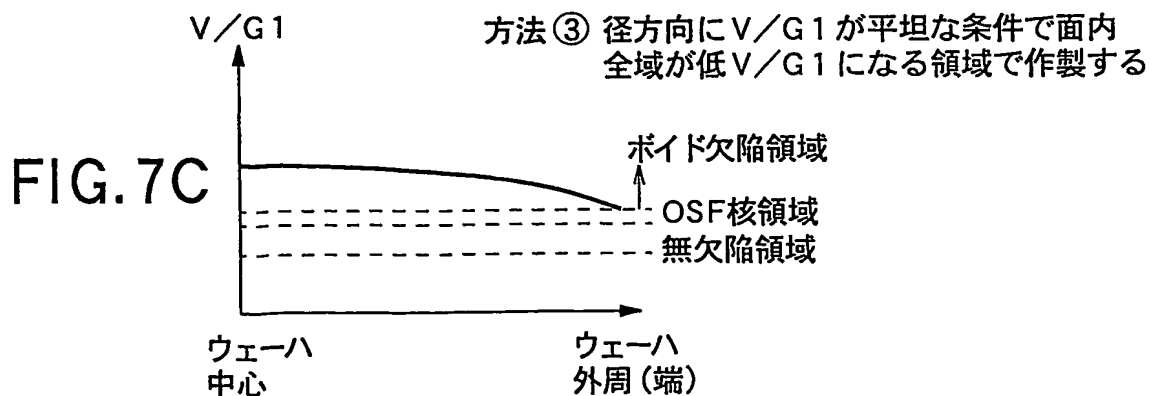
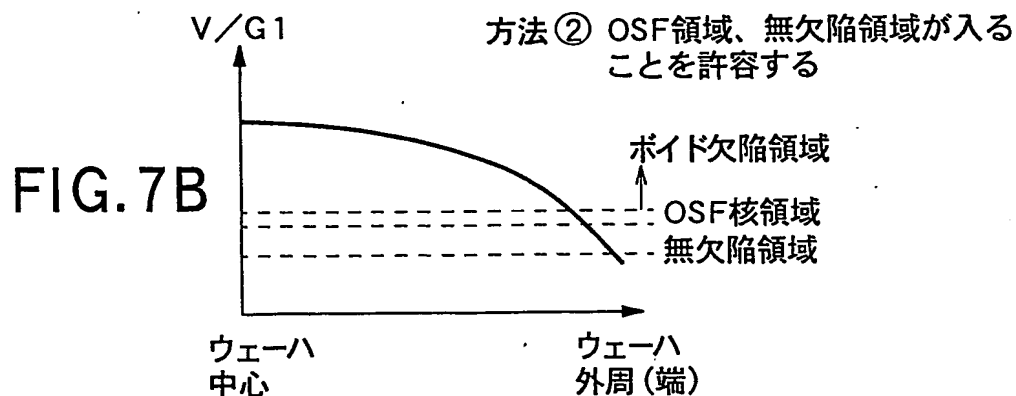
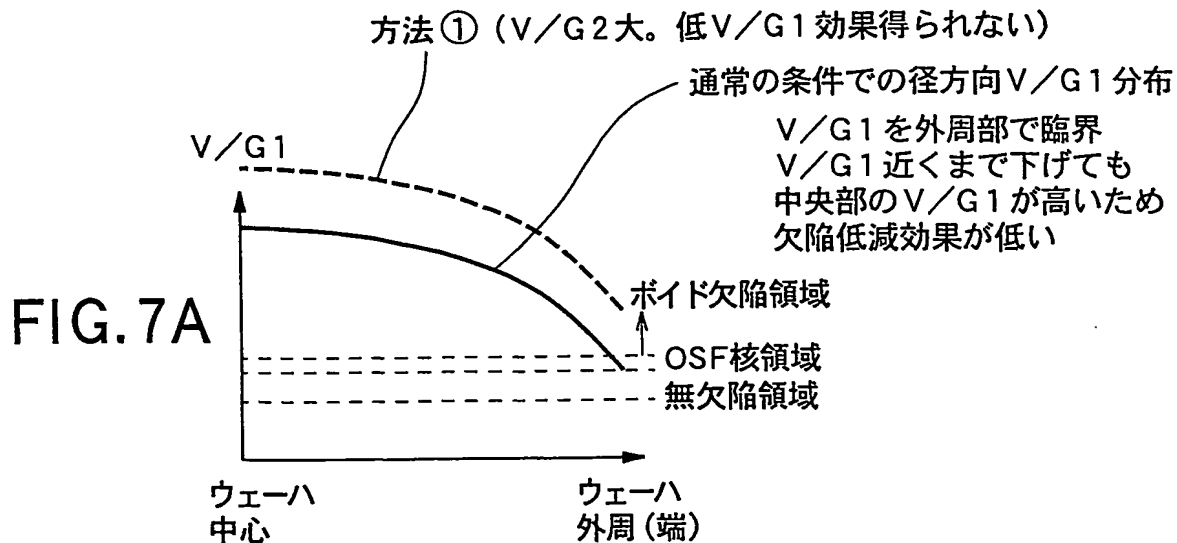


ポイド欠陥密度とポイド欠陥サイズとの関係

FIG. 6



1100°Cでの冷却速度とポイド欠陥サイズとの関係  
( $V/G1$  が臨界値の約2倍以上のとき)

シリコンウェーハ径方向各位置と $V/G1$  との関係

## FIG. 8

通常条件での引上速度と  
固液界面形状、OSF発生速度との関係

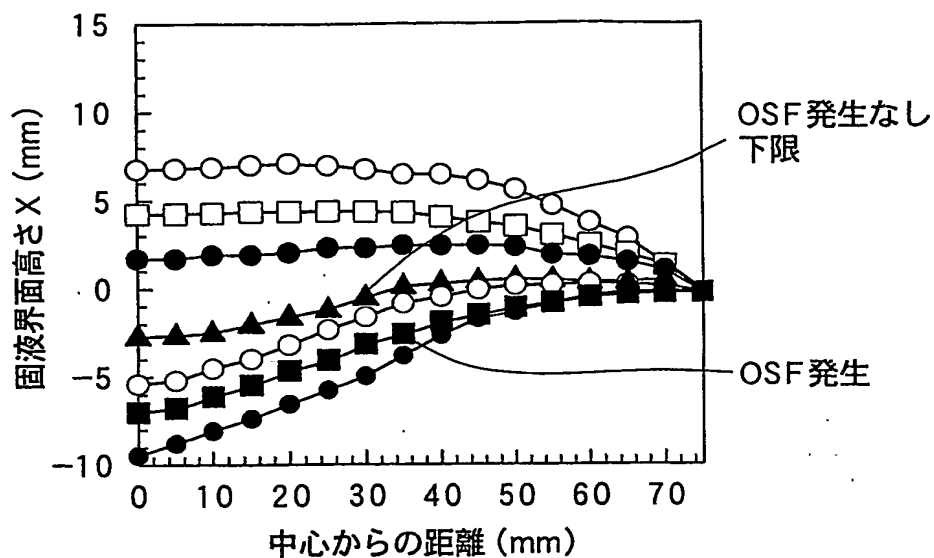




FIG. 9

水平磁場印加 3000G 条件での引上速度と  
固液界面形状、OSF 発生速度との関係

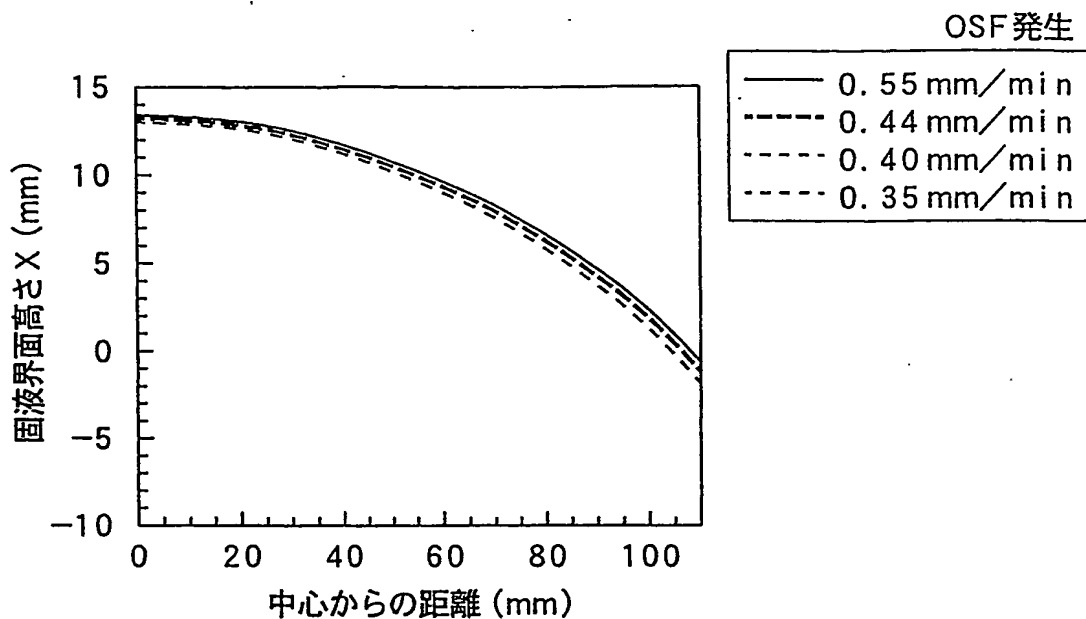


FIG. 10

クーラー設置条件での引上速度と固液界面形状、OSF 発生との関係

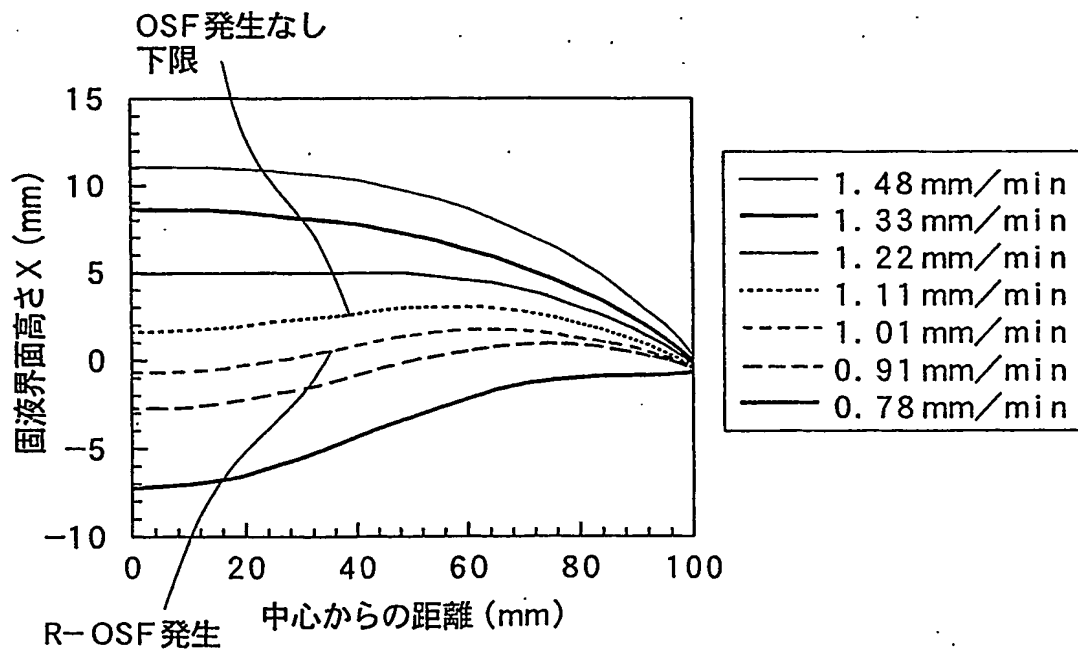


FIG. 11

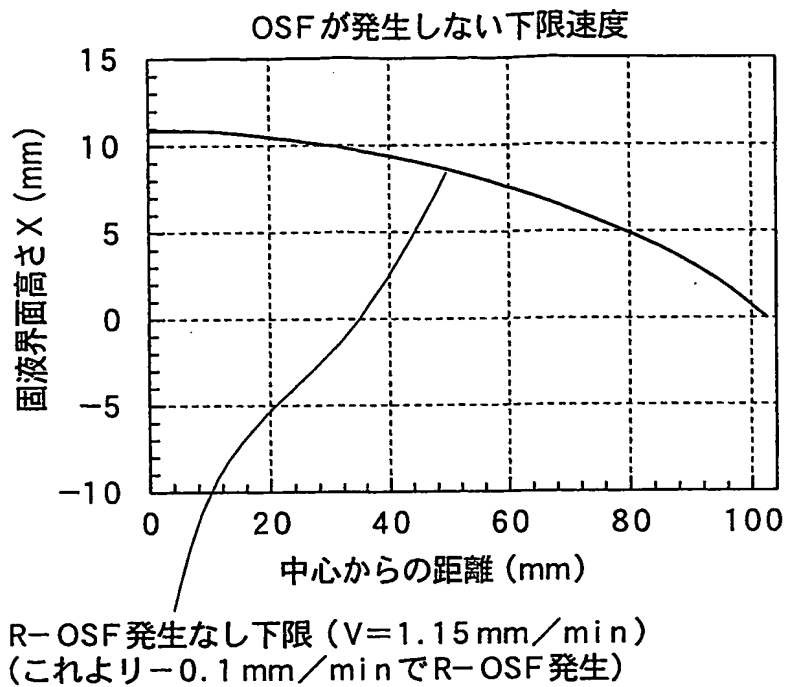
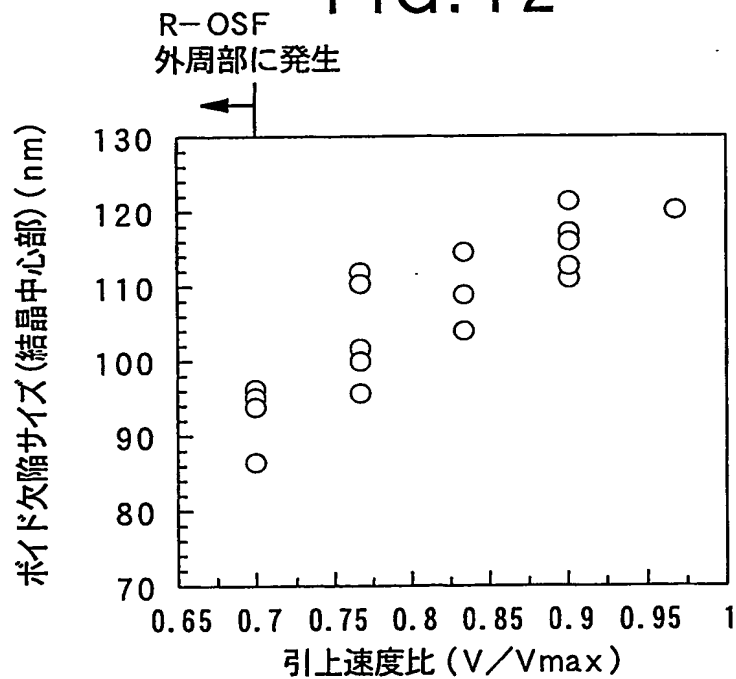


FIG. 12



クーラ設置条件での引上速度比と  
結晶中心部でのボイド欠陥サイズとの関係

## 引上速度と結晶中心部のポイド欠陥サイズの関係

FIG.13A 通常条件

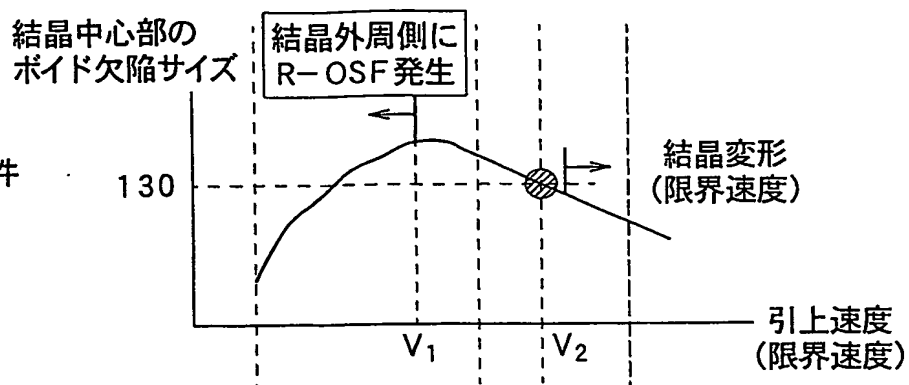


FIG.13B 方法②

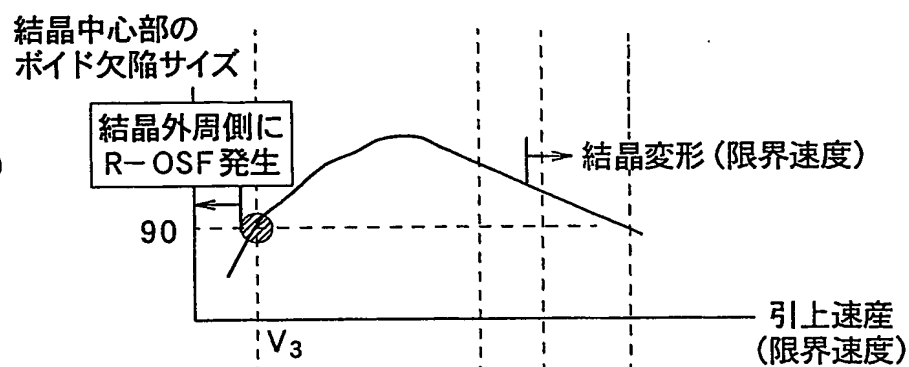
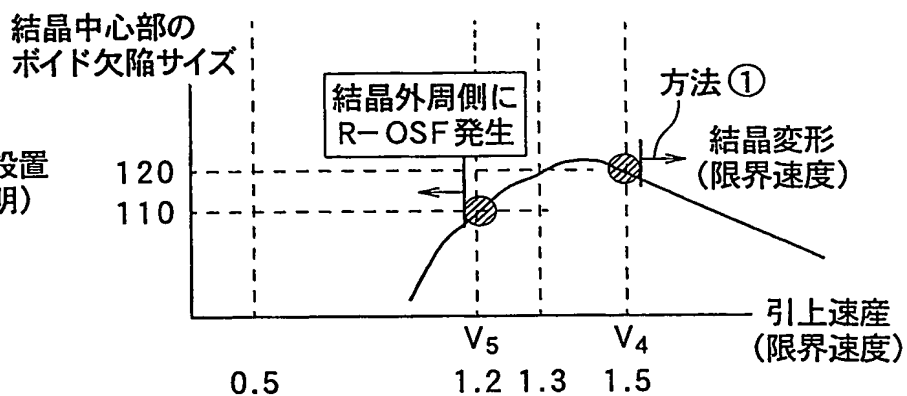


FIG.13C クーラ設置 (本発明)



クーラ設置条件での引上速度比とOSF領域の有無  
ウェーハ1枚あたりのLPD数のヒストグラムとの対応

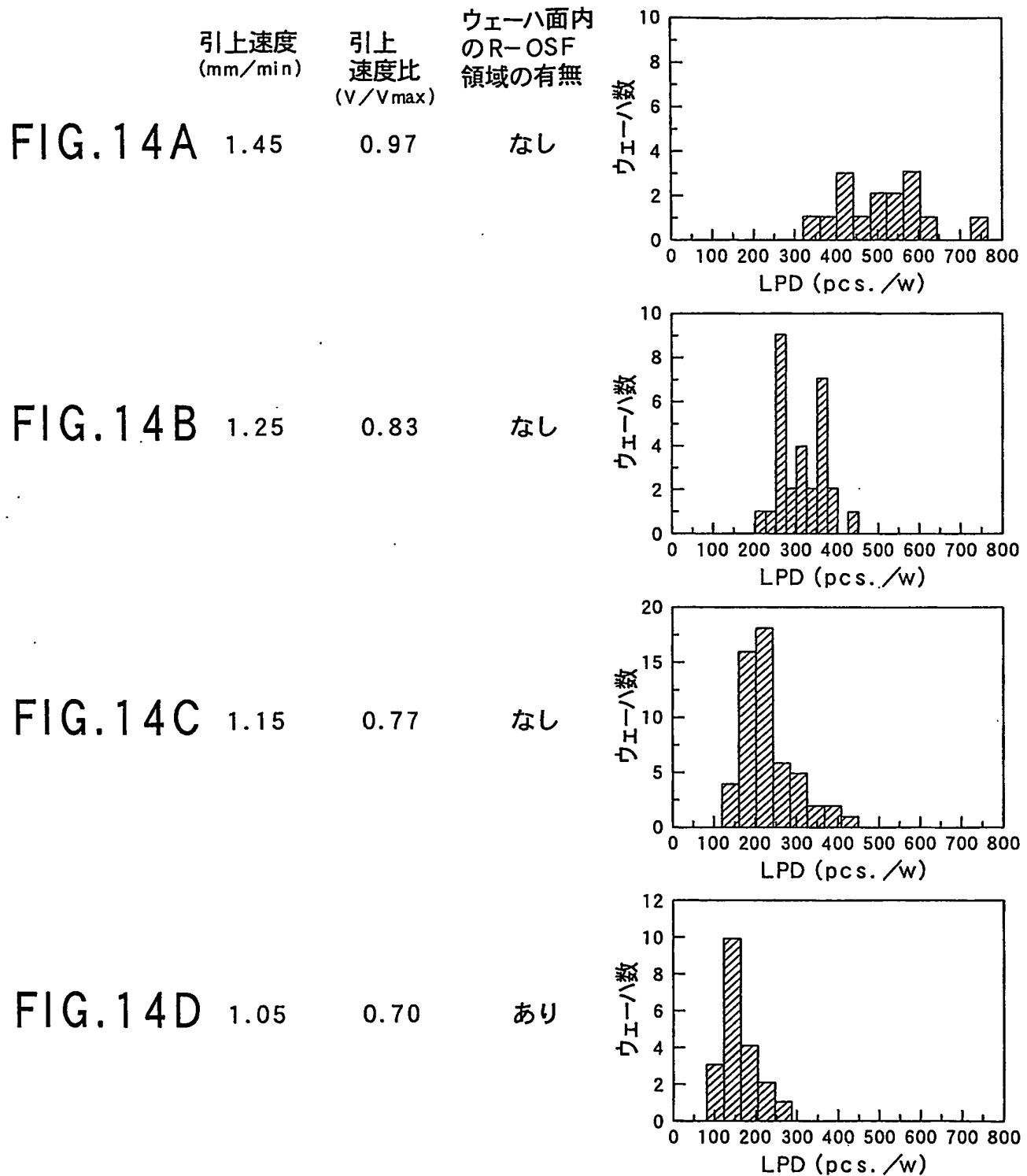
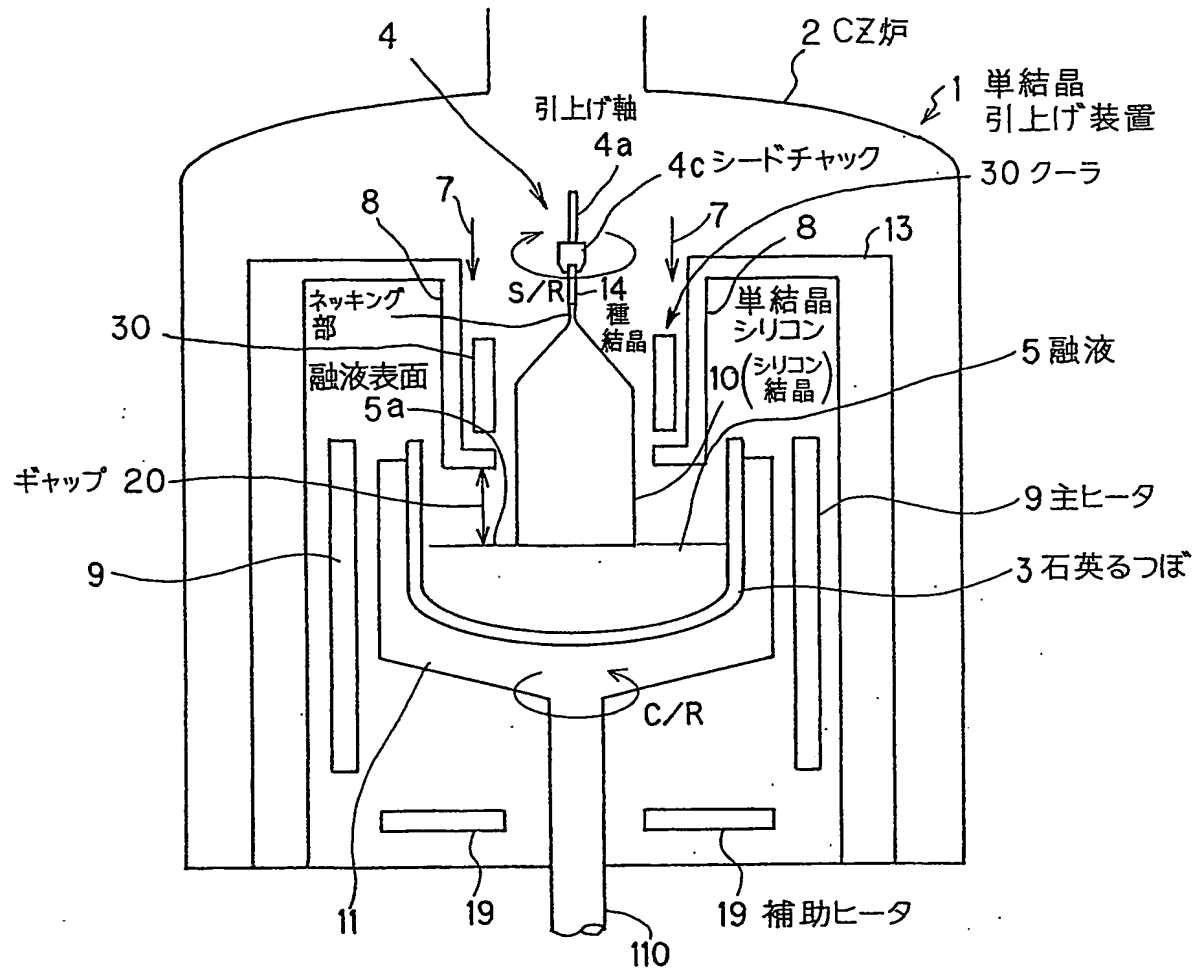


FIG.15



- 4 引き上げ機構
- 4a 引き上げ軸
- 7 アルゴンガス
- 8 熱遮蔽板
- 10 回転軸
- 11 黒鉛るつぼ
- 13 保温筒

FIG. 16

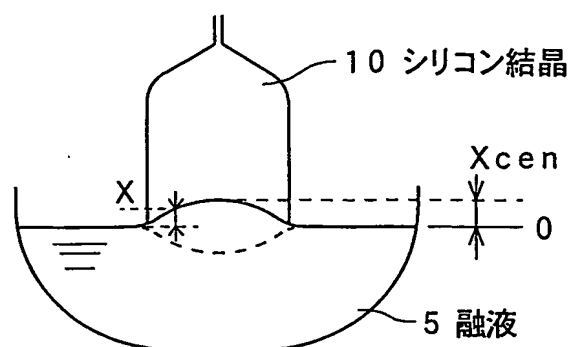


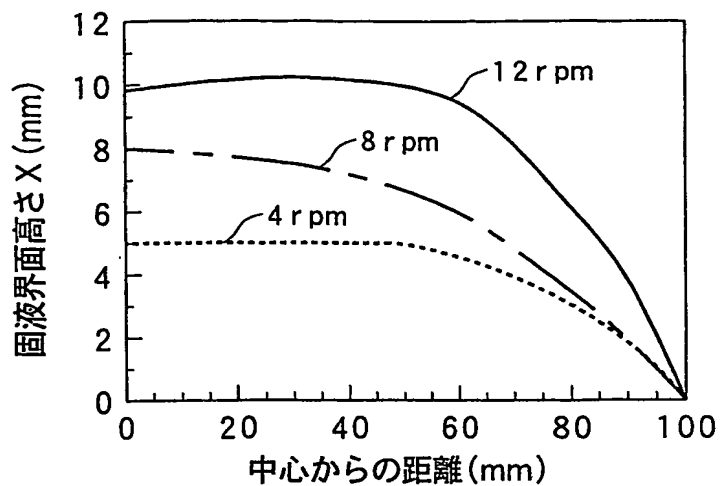
FIG. 17

従来のCOP低減方法と本発明との比較

	0.10 $\mu\text{m}$ 以上の COP数の低減	生産性	R-OSFの 有無
方法①	$\triangle$	$\odot$	無
方法②	$\circ$	$\triangle$	有
方法③	$\odot$	$\triangle$	無
本発明	$\odot$	$\circ$	無

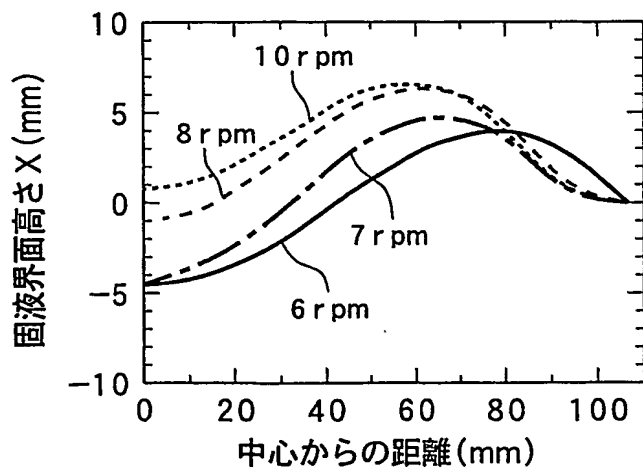
$\odot$ : 非常に優れている、 $\circ$ : 優れている、 $\triangle$ : やや劣る

FIG. 18



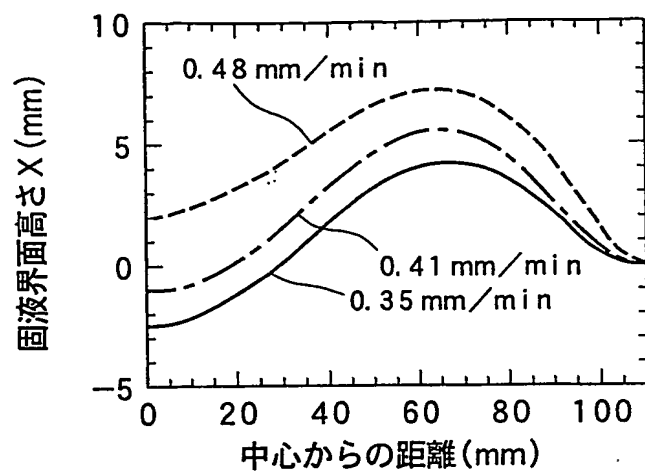
結晶回転をかえたときの固液界面形状の変化  
(結晶回転以外はすべて同一引上条件、磁場印加なし)

FIG. 19



るつぽ回転をかえたときの固液界面形状の変化  
(るつぽ回転以外はすべて同一引上条件、磁場印加なし)

FIG. 20



通常引上条件(磁場印加なし、クーラー設置なし)における  
引上速度をかえたときの固液界面形状の変化  
(引上速度以外は同一引上条件)



FIG. 21

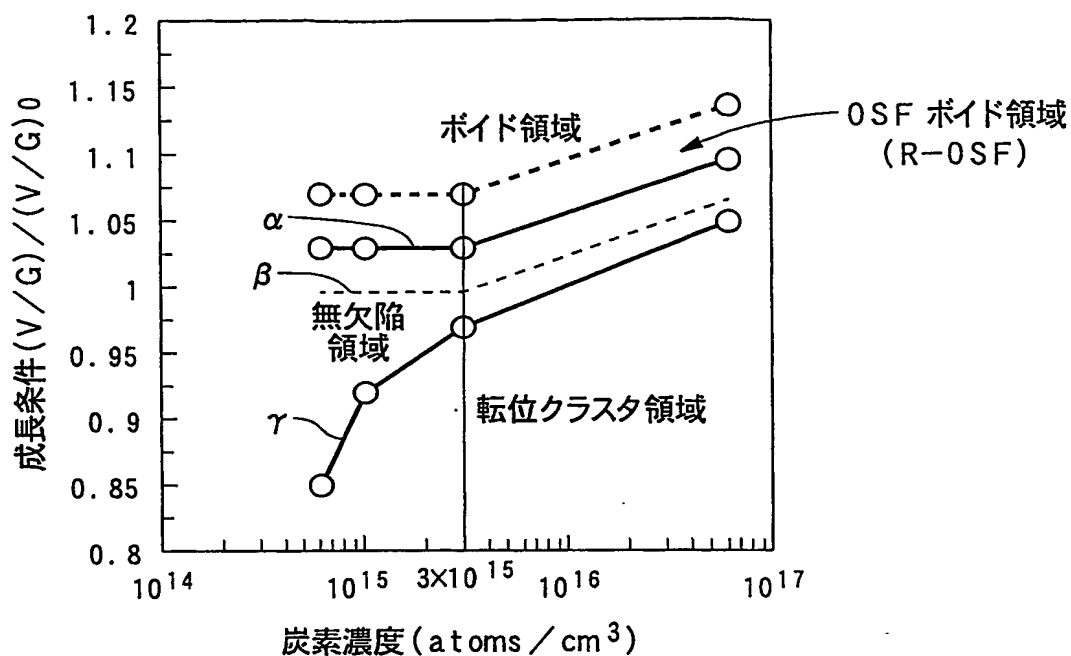


FIG. 22

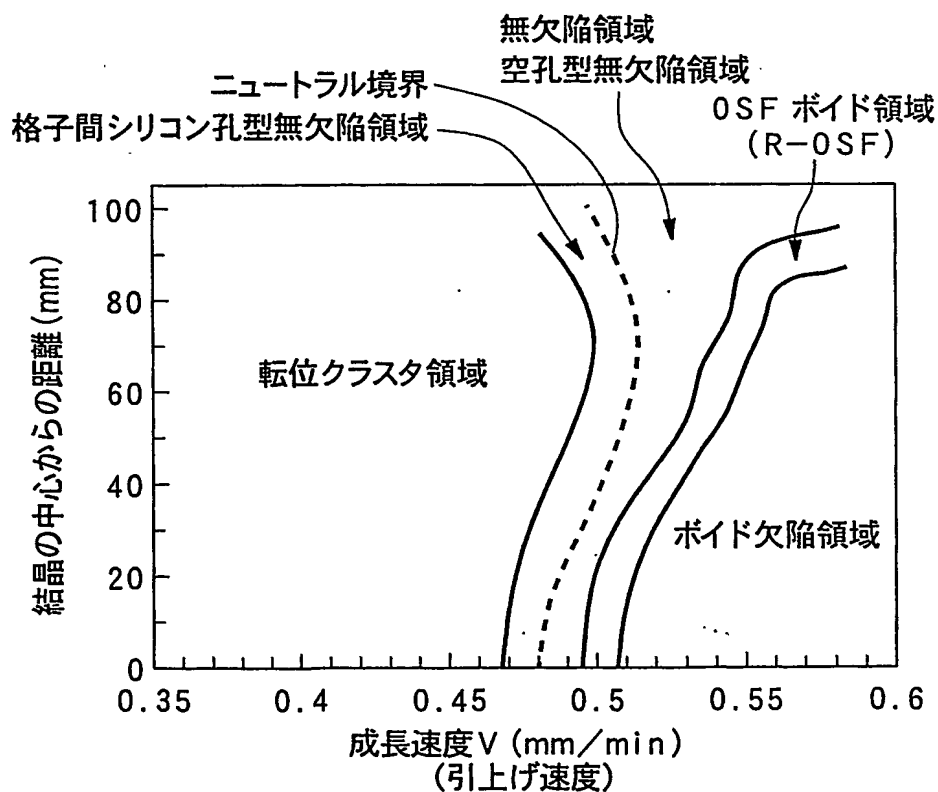


FIG. 23

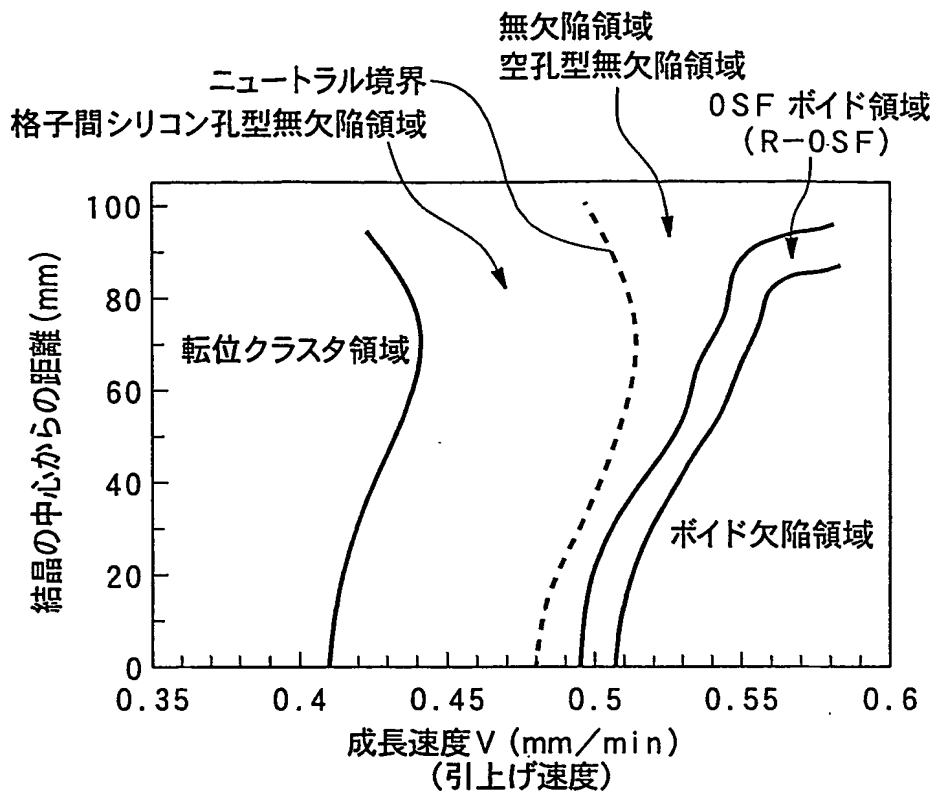


FIG. 24

炭素濃度と欠陥種が変化する境界となる  $(V/G)/(V/G)_0$  との関係

炭素濃度 (atoms / cm <sup>3</sup> )	OSF 境界 $\alpha$ (低 $V$ 側)	ニュートラル位置 $\beta$	転位クラスタ発生境界 $\gamma$
$6 \times 10^{14}$	1.03	1.00	0.85
$1 \times 10^{15}$	1.03	1.00	0.92
$3 \times 10^{15}$	1.03	1.00	0.97
$6 \times 10^{16}$	1.095	1.07	1.05

FIG. 25

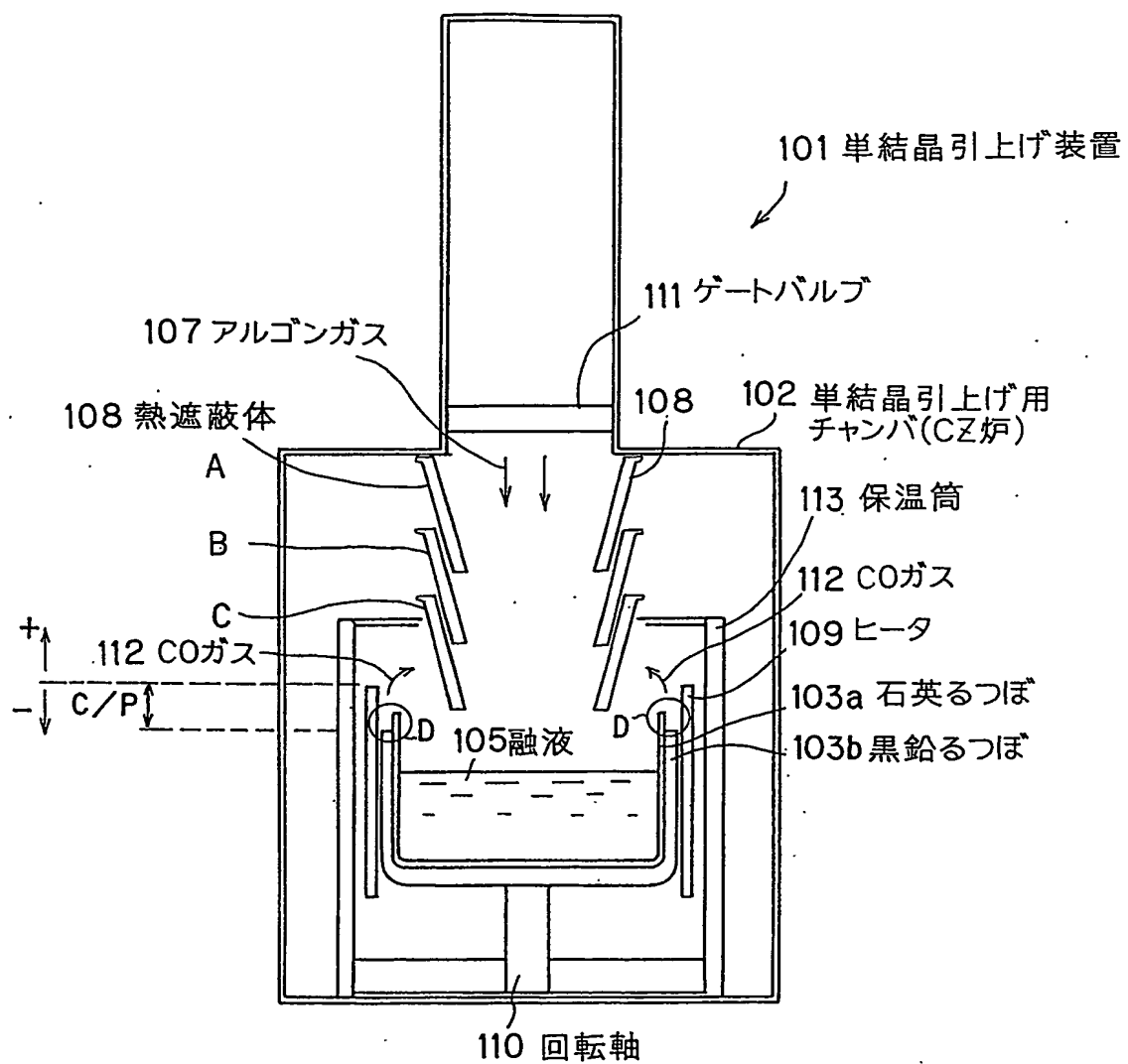


FIG. 26

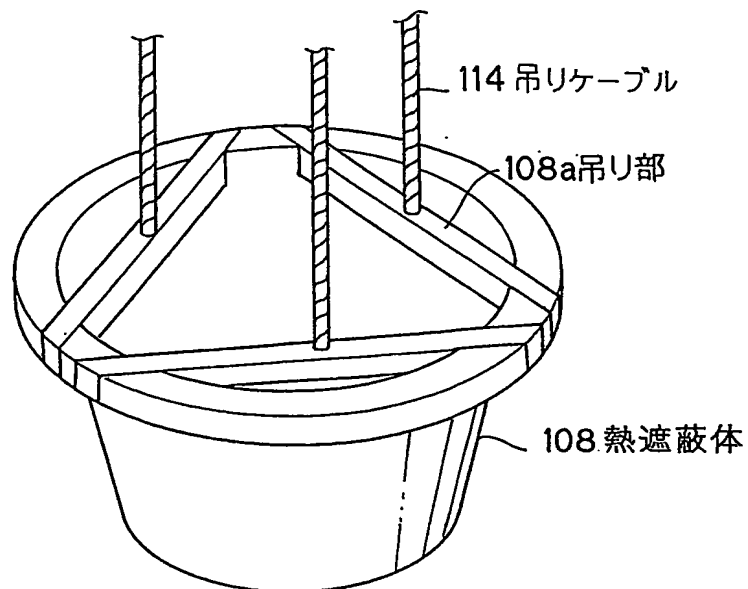


FIG. 27

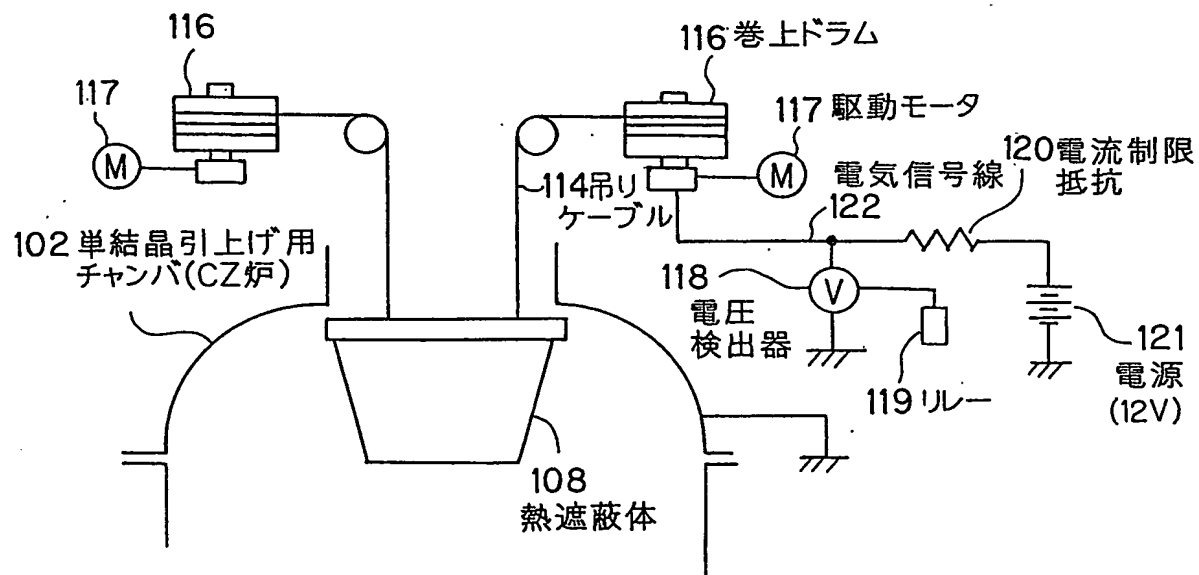
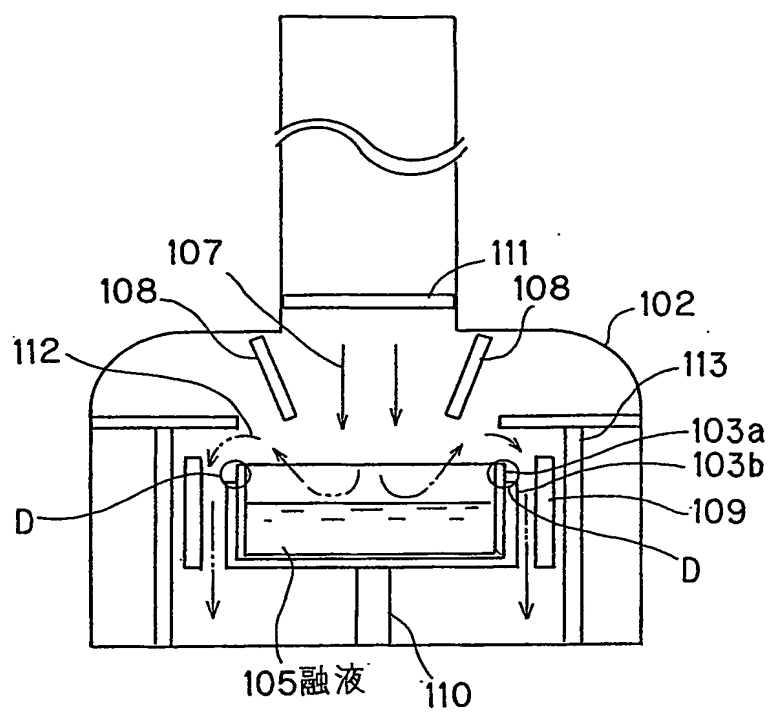


FIG. 28



従来技術

FIG. 29

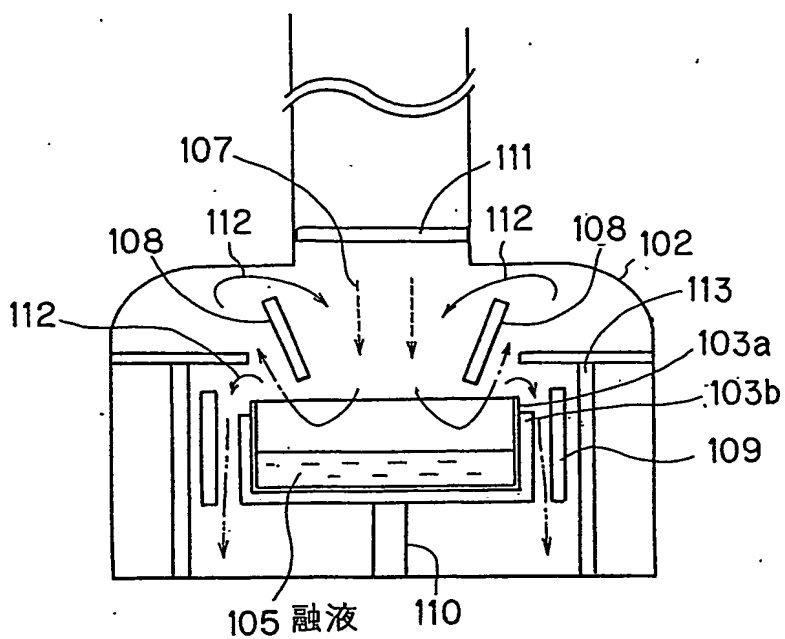


FIG. 30

①

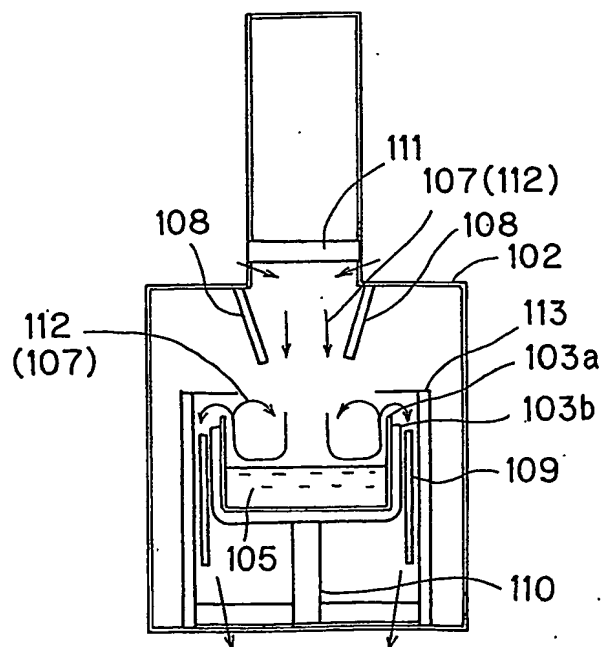


FIG. 31

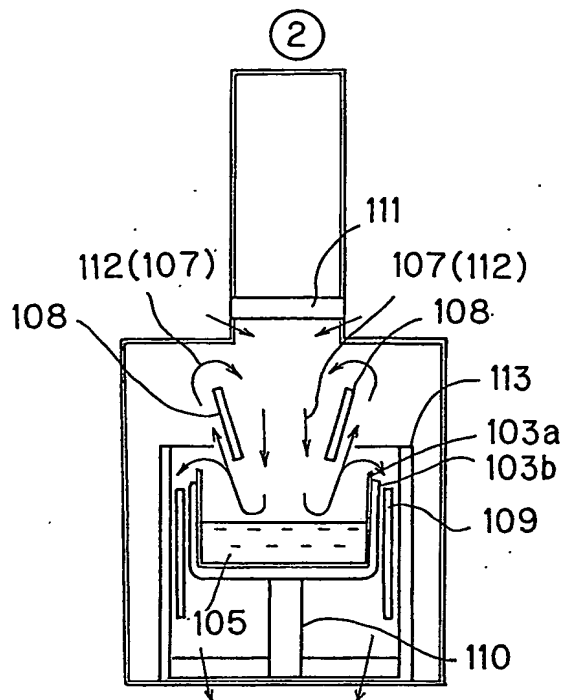


FIG. 32

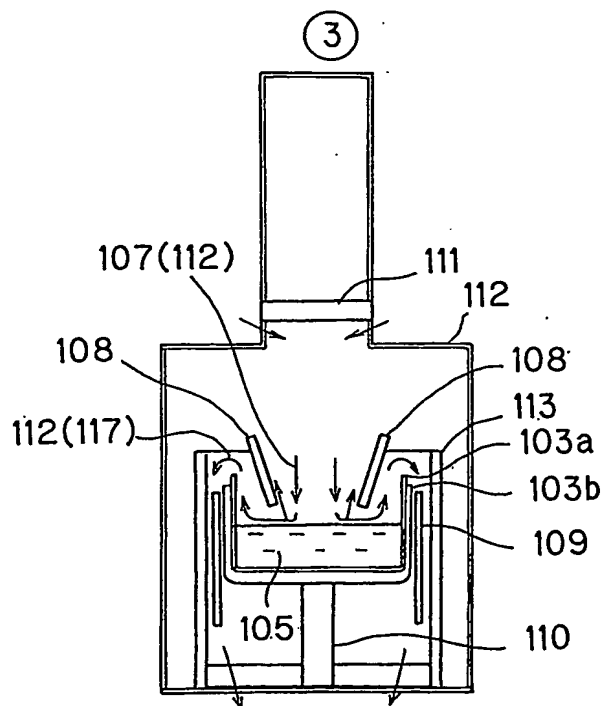


FIG. 33

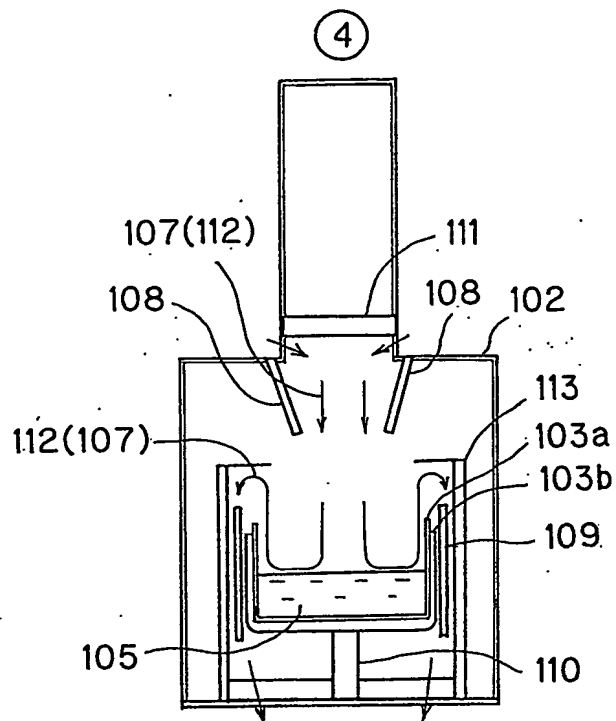


FIG. 34

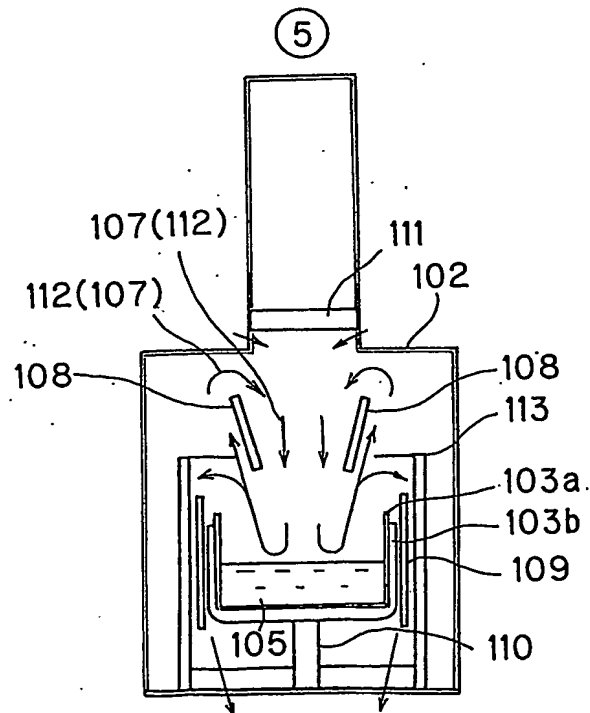




FIG. 35

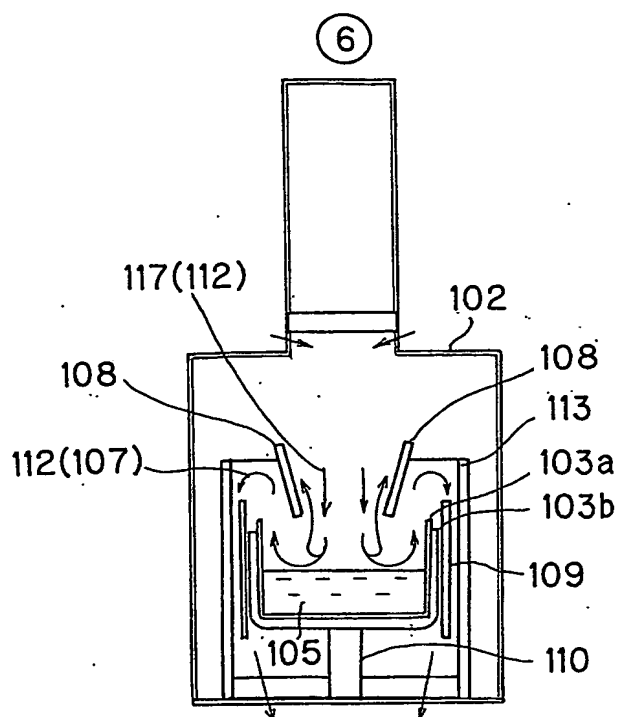


FIG. 36

水準	熱遮蔽体位置	るつぼ位置C/P	炭素濃度順位 (低い順)
①	A	23	(2)
②	B	23	(6)
③	C	23	(4)
④	A	-100	(1)
⑤	B	-100	(5)
⑥	C	-100	(3)

FIG. 37

炭素濃度[E17atoms/cm <sup>3</sup> ]		
るつば位置 C/P(mm)	ガス流量 (L/min)	
	80	120
30	0.08~0.09	0.08~0.09
-70		

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP03/14509

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C30B29/06, 15/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C30B1/00-35/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2001-278692 A (Shin-Etsu Handotai Co., Ltd.), 10 October, 2001 (10.10.01), Example 1 & US 2002/0157598 A1 Example 1	1-7, 10-18 8, 9
Y	JP 61-193456 A (Toshiba Corp., et al.), 27 August, 1986 (27.08.86), Claim 1 (Family: none)	8, 9
X	JP 2001-102385 A (Mitsubishi Materials Silicon Corp.), 13 April, 2001 (13.04.01), Claim 1 (Family: none)	19, 20

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
03 February, 2004 (03.02.04)

Date of mailing of the international search report  
17 February, 2004 (17.02.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14509

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 03-279290 A (Osaka Titanium Co., Ltd., et al.), 10 December, 1991 (10.12.91), Claim 1 (Family: none)	21

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP03/14509

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The "technical feature" common to claims 1-18 is a technique of so controlling the size and density of void defects precisely that they are under predetermined levels without marring the productivity, while the "technical feature" common to claims 19-21 is a technique of so controlling the carbon concentration in a silicon single crystal that it is  $3 \times 10^{15}$  atoms/cm<sup>3</sup> or less so as to enhance the yield of defect-free crystals. However, claims 19-21 do not state the technical feature common to claims 1-18.

Therefore, the inventions of claims 1-21 are separated into two groups of inventions and fail to form a single general inventive concept.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. <sup>7</sup> C30B29/06, 15/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. <sup>7</sup> C30B1/00-35/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2001-278692 A (信越半導体株式会社) 2001. 10. 10, 実施例1 & US 2002/0157598 A1, EXAMPLE 1	1-7, 10-18 8, 9
Y	JP 61-193456 A (株式会社東芝 外) 1986. 08. 27, 請求項1 (ファミリーなし)	8, 9
X	JP 2001-102385 A (三菱マテリアルシリコン株式会社) 2001. 04. 13, 請求項1 (ファミリーなし)	19, 20

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03. 02. 2004

国際調査報告の発送日

17. 2. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区鍛冶町三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

五十 榎 毅

4G

9440

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 03-279290 A (大阪チタニウム製造株式会社 外) 1991. 12. 10, 請求項1 (ファミリーなし)	21

## 第 I 欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第 1 ページの 2 の続き)

法第 8 条第 3 項 (PCT 17 条 (2) (a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。  
つまり、
2. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であって PCT 規則 6.4(a) の第 2 文及び第 3 文の規定に従って記載されていない。

## 第 II 欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第 1 ページの 3 の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲 1-18 に記載された発明の「技術的特徴」は、生産性を損なうことなくボイド欠陥のサイズ、密度を精度よく一定レベル以下に制御できるようにすることである。これに対し、請求の範囲 19-21 に記載された発明の「技術的特徴」は、シリコン単結晶中の炭素濃度を  $3 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$  以下とすることで無欠陥の結晶の取得率を向上させることであって、請求の範囲 1-18 に記載された発明の技術的特徴については全く記載されていない。

よって、請求の範囲 1-21 に記載された発明は、2 つの発明を含んでおり、単一の一般発明概念を形成しているものとは認められない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。  
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。